

Abb. 6. a) Multipletts von **1** mit normaler Soft-COSY-Sequenz erhalten, Schwerpunkte bei $\delta = 1.60$ für ω_1 und 4.28 für ω_2 . Der linke Kreuzpeak korreliert das β^{trans} -Proton ($\delta = 1.62$) und das α -Proton ($\delta = 4.32$) von L-Prolin², der rechte das β^{cis} -Proton ($\delta = 1.58$) und das α -Proton ($\delta = 4.23$) von L-Prolin¹. b) SPLIT-COSY-Multiplett von L-Prolin² allein, erhalten durch Injektion der Magnetisierung des β^{cis} -Protons ($\delta = 2.10$) in das β^{trans} -Proton über die Kopplung $J(\beta^{\text{cis}}, \beta^{\text{trans}}) = -12.8$ Hz mit $\tau_{\text{DSI}} = 78$ ms. c) SPLIT-COSY-Multiplett von L-Prolin¹ allein, erhalten durch Injektion der Magnetisierung der beiden fast entarteten Protonen δ^{cis} ($\delta = 3.52$) und δ^{trans} ($\delta = 3.57$) mit $J(\delta^{\text{cis}}, \delta^{\text{trans}}) = -11.7$ Hz in die fast entarteten und stark gekoppelten Protonen γ^{trans} und β^{cis} ($\delta = 1.61$ bzw. 1.58 , $J(\gamma^{\text{trans}}, \beta^{\text{cis}}) = 3.4$ Hz) über die Kopplungen $J(\delta^{\text{cis}}, \gamma^{\text{trans}}) = 3.1$ und $J(\delta^{\text{trans}}, \gamma^{\text{trans}}) = 6.7$ Hz. Die unverfälschteste In-Phase-Magnetisierung wurde für $\tau_{\text{DSI}} = 220$ ms erhalten. In diesem Fall folgte der doppelten Einstrahlung ein harter Reinigungspuls zur Entfernung von Anti-Phase-Termen [6]. Die experimentellen Bedingungen waren wie bei Abbildung 3 angegeben.

Multipletts, die aus selektiv invertierten Soft-COSY(SIS-COSY)-Experimenten resultieren, anders aussehen^[15]. Generell sollten dank der SPLIT-COSY-Technik Proben, die Isomerenmischungen enthalten, welche häufig zu überlappenden Kreuzpeaks führen, untersuchbar werden, vorausgesetzt jedes Isomer hat zumindest eine Position mit einer von allen anderen verschiedenen chemischen Verschiebung. Wenn nötig, können mehrere aufeinanderfolgende HOHAHA-Transferschritte eingesetzt werden.

Eingegangen am 7. April 1992 [Z 5285]

CAS-Registry-Nummern:

1, 70493-40-2; *cis*-**2**, 946-39-4; *trans*-**2**, 946-38-3.

- [1] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [2] J.-M. Le Parco, L. McIntyre, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1992**, 97, 553; P. Huber, G. Bodenhausen, *ibid.*, im Druck.
- [3] R. Brüschweiler, J. C. Madsen, C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1987**, 73, 380; J. Cavanagh, J. P. Waltho, J. Keeler, *ibid.* **1987**, 74, 386.
- [4] J. Friedrich, S. Davies, R. Freeman, *Mol. Phys.* **1988**, 64, 691; C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1989**, 84, 14.
- [5] N. Müller, L. Di Bari, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* **1991**, 94, 73.

- [6] R. Konrat, I. Burghardt, G. Bodenhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9135.
- [7] B. Boulat, R. Konrat, I. Burghardt, G. Bodenhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5412.
- [8] L. Emsley, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* **1989**, 82, 211.
- [9] L. Emsley, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* **1992**, 97, 135.
- [10] H. Geen, S. Wimperis, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **1989**, 85, 620; H. Geen, R. Freeman, *ibid.* **1991**, 93, 93.
- [11] H. Kessler, W. Bermel, A. Friedrich, G. Krack, W. E. Hull, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6297.
- [12] O. W. Sørensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, R. R. Ernst, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1983**, 16, 163; U. Eggenberger, G. Bodenhausen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 374.
- [13] H. Oschkinat, G. M. Clore, A. M. Gronenborn, *J. Magn. Reson.* **1988**, 78, 371; H. Oschkinat, W. Bermel, *ibid.* **1989**, 81, 220.
- [14] M. Nović, G. Bodenhausen, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 582; P. Pfändler, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* **1988**, 79, 99.
- [15] L. Emsley, P. Huber, G. Bodenhausen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 517; L. Emsley, G. Bodenhausen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3309.
- [16] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1983**, 53, 521.

(Organoarsonato)polyoxovanadium-Cluster: Eigenschaften und Strukturen des V^V-Clusters [V₁₀O₂₄(O₃AsC₆H₄-4-NH₂)₃]⁴⁻ und des V^{IV}/V^V-Clusters [H₂{V₆O₁₀(O₃AsC₆H₅)₆}]^{2-*}

Von M. Ishaque Khan, Yuanda Chang, Qin Chen,
Hakon Hope, Sean Parkin, D. P. Goshorn und Jon Zubieta*

Die Beschäftigung mit Polyoxovanadium-Clustern, die Elemente der 5. Hauptgruppe enthalten, hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Arsen-Vanadium-Cluster weisen vielfältige, topologisch interessante Strukturtypen^[1,2] und eine Reihe stabiler Clusteroxidationsstufen sowie ungewöhnliche magnetische Eigenschaften auf^[3-6]. Darüber hinaus zeigen diese Heteropolyvanadate eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Käfigstrukturen, die Neutalmoleküle oder Anionen einschließen können. Diese Eigenschaft teilen sie mit einigen Isopolyanionen wie [V₁₈O₄₂(H₂O)]¹²⁻^[7] [V₁₄O₄₂(SO₄)]⁸⁻^[5], [H₄V₁₈O₄₂(X)]⁹⁻ (X = Cl, Br, I)^[8-10] und [V₁₂O₃₆(CH₃CN)]⁴⁻^[11] sowie mit den erst kürzlich beschriebenen Heteropolyanionen [V₁₂As₈O₄₀(HCO₂)]ⁿ⁻, $n = 3, 5$ ^[3], [V₁₅As₆O₄₂(H₂O)]⁶⁻^[14], [V₁₄As₈O₄₂(SO₄)]⁶⁻^[15] und [V₁₄As₈O₄₂(0.5H₂O)]⁴⁻^[6]. Die verwandte Familie der (Organophosphonato)polyoxovanadium-Cluster bildet eine Klasse von Schichtverbindungen mit zum Teil nützlichen sorptiven und katalytischen Eigenschaften^[12-14], und die molekularen Polyanionen [H₁₂V₁₂O₂₄(O₃PC₆H₅)₈]¹⁴⁻^[4-5] sowie [H₆V₁₆O₃₂(O₃PCH₃)₈]⁸⁻^[16] sind beispielhaft für Käfig- bzw. „Reifen“-strukturen.

Während sich also das Gebiet der Arsen- und (Organophosphonato)polyoxovanadium-Cluster schnell entwickelte, blieb die Chemie der Oxovanadium-Cluster, die Organoarsonate RAsO₃²⁻ enthalten, mit Ausnahme von [V₂O₄(C₆H₅AsO₃H)]·H₂O^[17], einer Verbindung mit Schichtstruktur, im wesentlichen unerforscht. Wir berichten nun

[*] Prof. J. Zubieta, Dr. M. I. Khan, Y. Chang, Dr. Q. Chen
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, NY 13244 (USA)
S. Parkin, Prof. H. Hope
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)
Dr. D. P. Goshorn
Exxon Research and Development Co.
Annandale, NJ 08801 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation durch ein Stipendium für J. Z. (CHE 9119910) gefördert.

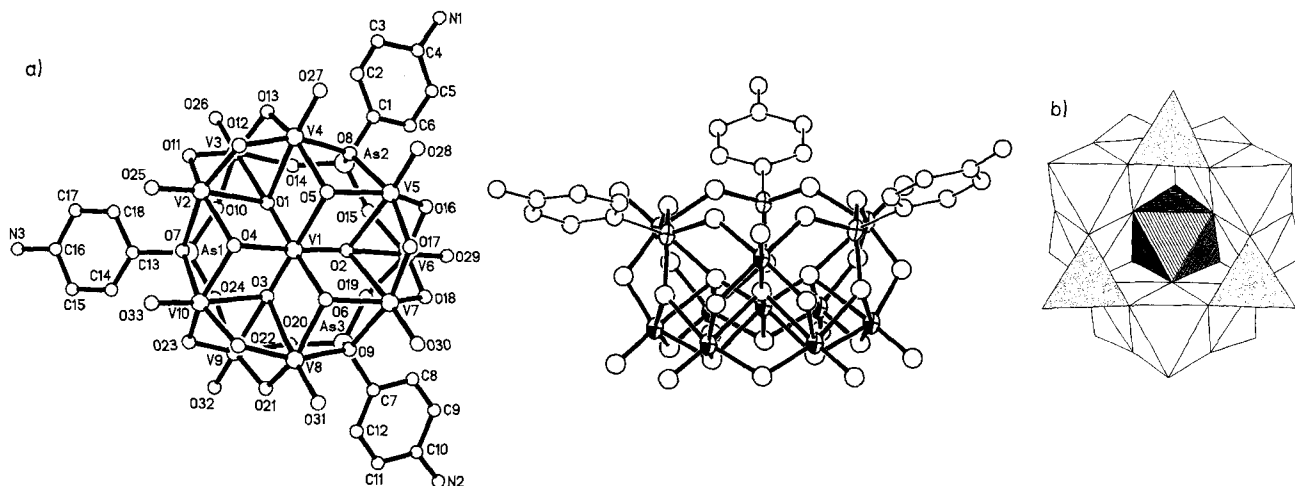
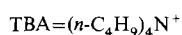
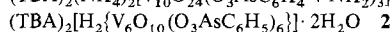
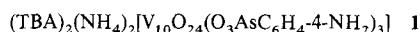


Abb. 1. a) Perspektivische Darstellungen der Struktur des Anions in **1** im Kristall. Links: Blick entlang der etwa dreizähligen Achse des Anions. Rechts: Blick senkrecht zu dieser dreizähligen Achse. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V(Ring)-O(terminal) 1.56(1)–1.61(1), V(Ring)-O(μ^2) 1.79(1)–1.86(1), V(Ring)-O(μ^3) 1.92(2)–1.99(1), V(Ring)-O(μ^4) 2.28(1)–2.33(1), V1-O(μ^3) 2.10(1)–2.20(1), V1-O(μ^4) 1.69(1)–1.71(1), As-O(μ^2) 1.65(2)–1.69(2), As-O(μ^3) 1.72(2)–1.75(2); O1-V1-O6 166.1(6), O2-V1-O4 167.1(6), O3-V1-O5 168.8(6). b) Polyederdarstellung der Struktur des Anions zur Illustrierung der Beschreibung als Doppelschicht aus einem Ring aus V-Oktaedern und As-Tetraedern $[\text{V}_3(\text{RAsO}_3)_3]^{9+}$ und einem Anderson-Kern $[\text{V}_7\text{O}_{24}]^{13-}$.

über zwei neuartige Polyoxovanadium-Strukturtypen, den „oxidierten“ Cluster **1** und den gemischtvalenten Cluster **2**.



Die Strukturen dieser Cluster illustrieren den drastischen Einfluß, den kleine Änderungen am Liganden auf die Gesamt-molekülgeometrie haben können.

Rote, Parallelepiped-förmige Kristalle von **1** erhielt man in ca. 45 % Ausbeute durch 20 min Erhitzen einer Mischung von $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_2\text{K}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, Arsanilsäure 4- $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{OH})_2$ und (TBA)Br in Methanol unter Rückfluß. Die Röntgenstrukturanalyse von **1**^[18] ergab das Vorhandensein von diskreten (TBA)- und NH_4^+ -Ionen und ein $[\text{V}_{10}\text{O}_{24}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{-4-NH}_2)_3]^{4-}$ -Ion, dessen Struktur in Abbildung 1 gezeigt ist. Sie läßt sich als ein $[\text{V}_9\text{O}_{21}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{3-}$ -Toroid, das einen VO_3 -Rest einschließt, beschreiben. Drei dreikernige, aus kantenverknüpften Oktaedern aufgebaute $\{\text{V}_3\text{O}_{13}\}$ -Einheiten mit der üblichen 60°-Anordnung der V-Zentren^[19] sind dabei über Sauerstoffbrücken und die Arsonatoliganden zum Toroid verknüpft. Das zentrale Vanadiumatom V1 befindet sich in einer hochverzerrten oktaedrischen Umgebung, in der das Metallatom in Richtung der O1-O2-O3-Ebene verschoben ist. Sein mittlerer Abstand zu diesen O-Atomen beträgt 1.70(2) Å, der zu den Atomen O4, O5 und O6 dagegen 2.14(2) Å.

Die unübliche Oxometallatanordnung von **1** hat vier verschiedene Oxotypen zur Folge: endständige O-Atome, die mit den neun Ring-V-Zentren verknüpft sind, O-Atome, die V-Atome der dreikernigen Einheiten μ^2 verbrücken, O-Atome, die die $\{\text{V}_3\text{O}_{13}\}$ -Einheiten mit dem Zentralatom μ_3 verknüpfen, und O-Atome, die gemeinsame Scheitelpunkte der V-Oktäeder der dreikernigen Einheiten sind und zugleich Verbindungen zum zentralen V-Atom herstellen (μ_4). Von den Sauerstoffatomen der Organoarsonatgruppen sind jeweils zwei an ein, das dritte an zwei Vanadiumzentren der angrenzenden dreikernigen Einheiten gebunden. Verbindung **1** weist Strukturmerkmale auf, wie sie für Polyanionen mit zentralem MO_6 -Oktaeder^[20–22] und für ϵ -Keggin-Ty-

pen^[23] üblich sind. Die Polyederdarstellung in Abbildung 1 b zeigt deutlich die Verwandtschaft von **1** zu den Anderson- $\{\text{M}_7\text{O}_{24}\}$ -Clustern^[23]. Die Struktur von **1** kann demnach am besten als eine Polyeder-Doppelschicht beschrieben werden, wobei eine Schicht aus dem $[\text{V}_7\text{O}_{24}]^{13-}$ -Anderson-Kern und die zweite aus einem $[\text{V}_3(\text{RAsO}_3)_3]^{9+}$ -Ring gebildet wird, der auf einer Fläche des Anderson-Kerns ruht.

1 reagiert bei -0.54 V in einer reversiblen Einelektronenreduktion zu grünbraunem $[\text{V}_{10}\text{O}_{24}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{-4-NH}_2)_3]^{5-}$, das ein breites EPR-Signal mit Mittelpunkt bei $g = 1.95$ liefert. Die chemische Oxidation mit Hydrazinen bewirkt mehrfache Elektronenübertragung verbunden mit Protonentransfer und führt zu violetten Lösungen von $[\text{V}_{10}\text{O}_{21}(\text{OH})_3(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_4\text{-4-NH}_2)_3]^{3-}$. Bei sorgfältig kontrollierter Zugabe der Hydrazinreagentien erhält man Anionen mit dazwischenliegenden Reduktions/Protonierungsstufen. Derartige mehrfache Elektron-Proton-Transferprozesse scheinen für die Chemie der durch organische Liganden stabilisierten Polyvanadate charakteristisch zu sein^[30].

Die Reaktion von $(\text{NH}_4)_2\text{Na}_2\text{K}_2[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2$ in Gegenwart von (TBA)Br führte ziemlich unerwartet unter teilweiser Reduktion des Polyoxovanadats in 65 % Ausbeute zu **2** in Form hellgrüner Kristalle. Diese enthalten diskrete (TBA)-Ionen und $[\text{H}_2\{\text{V}_6\text{O}_{10}(\text{O}_3\text{AsC}_6\text{H}_5)_6\}]^{2-}$ -Molekülanionen, letztere dargestellt in Abbildung 2a^[24]. Während die vielen bisher untersuchten Arsonatopolyoxovanadate ausnahmslos kugel- oder ringförmige Strukturen ähnlich der von **1** aufweisen, läßt sich die Struktur des Anions in **2** als verdrehter 24gliedriger $\{\text{V}_6\text{As}_6\text{O}_{12}\}$ -Ring (Abb. 2 b) beschreiben, der durch zusätzliche Intraring-V-O-V- und As-O-V-Brücken stark verzerrt ist und aus dem die As-Phenylsubstituenten, die endständigen Sauerstoffatome und die Hydroxygruppen von As1 und As1a herausragen. Alternativ kann der Aufbau als Schichtstruktur aus drei $\{\text{V}_2\text{As}_2\text{O}_4\}$ -Ringen angesehen werden, die übereinandergestapelt und durch μ_2 -Sauerstoffatome verbunden sind, wie dies die Darstellung in Abbildung 2c zeigt.

Die Vanadiumzentren weisen eine quadratisch-pyramidale Umgebung mit der normalen apicalen Anordnung der terminalen Sauerstoffatome auf. Jede Organoarsonatgruppe ist mit zwei Sauerstoffatomen an der Bildung der $\{\text{V}_2\text{As}_2\text{O}_4\}$ -Ringe beteiligt; vier von ihnen nutzen das dritte Sauerstoffatom zur Koordination an einen der angrenzenden Ringe, während bei jeweils einer Organoarsonatgruppe der außen

gelegenen $\{V_2As_2O_4\}$ -Ringe das dritte Sauerstoffatom ein terminaler Ligand ist. Diese beiden Sauerstoffatome, O6 und O6a, sind protoniert. Dies folgt aus dem Befund, daß die As3-O6-Bindung länger ist als für eine endständige As=O-Bindung erwartet, und aus der Position eines Peaks in der Differenzelektronendichtekarte, der mit dem Vorliegen eines Hydroxyproton in Einklang ist. Die Gesamtanionenladung von 2- setzt vier V^V - und zwei V^{IV} -Zentren voraus, eine Annahme, die durch potentiometrische Titration bestätigt werden konnte. Auf der Basis von Valenzsummenberechnungen^[23] wurden V3 und V3a als die reduzierten Zentren identifiziert.

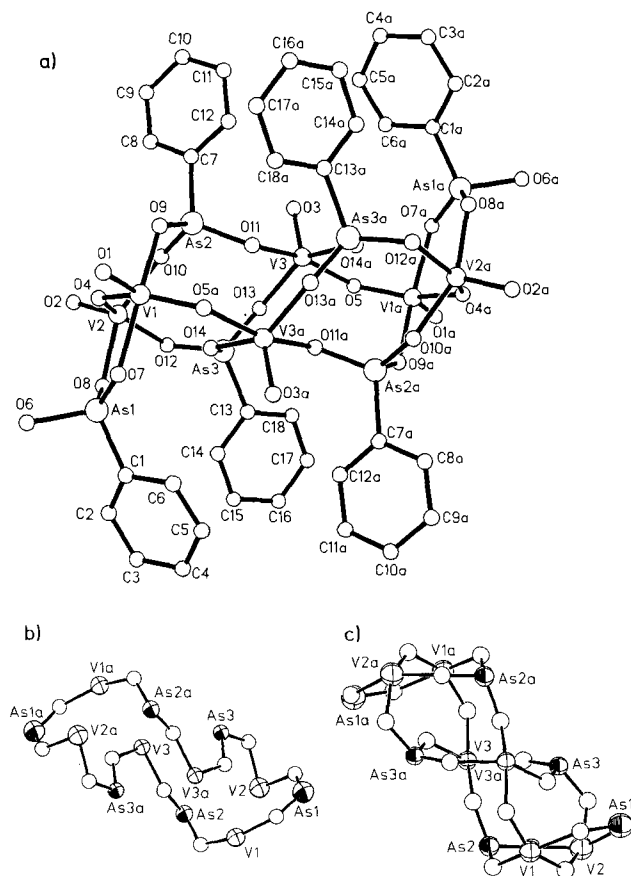


Abb. 2. a) Struktur des Anions in **2** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å]: V1-O1 1.60(2), V1-O4 1.97(2), V1-O5 1.69(2), V1-O7 2.04(2), V1-O9 1.94(2), V2-O2 1.57(3), V2-O4 1.71(2), V2-O8 1.98(2), V2-O10 1.94(2), V2-O12 1.93(2), V3-O3 1.59(2), V3-O5 1.99(2), V3-O11 2.01(2), V3-O13 1.99(2), V3-O14 1.99(2), As1-O6 1.79(3); alle anderen As-O-Abstände im Bereich von 1.60(2) bis 1.70(2) Å. b) Eine Ansicht des $\{V_6As_6O_{12}\}$ -Rings des Anions. c) Die Stapelung der $\{V_2As_2O_4\}$ -Ringe.

Die Anwesenheit von zwei reduzierten Zentren wird durch die magnetischen Eigenschaften von **2** bestätigt. Die Verbindung zeigt ein Verhalten, wie es für isolierte V_2 -Einheiten charakteristisch ist. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität im Bereich von 4.2 bis 300 K gehorcht der Bleany-Bowers-Gleichung^[26] für isolierte Dimere aus zwei $S=1/2$ -Kationen mit isotropen g-Tensoren; das Suszeptibilitätsmaximum liegt bei 20 K. Die Suszeptibilitätsdaten stimmen mit einer extrem schwachen Austauschkopplung ($2J = -9.1 \text{ cm}^{-1}$) innerhalb wirksam voneinander isolierter Vanadiumdimere überein. Zum Vergleich: Für $(VO^{2+})_2$ -Systeme liegen die J -Werte im Bereich von -25 bis -250 cm^{-1} ^[27]. Die schwache Austauschkopplung in **2** ähnelt der bei $VO(HPO_4) \cdot 0.5 H_2O$ ^[28] und $VO(HPO_4) \cdot 2 H_2O$ ^[29] beobachteten. Diese Salze enthalten Bausteine aus

zwei VO^{2+} -Einheiten mit ähnlichen Austauschnetzwerken. Darüber hinaus läßt sich **2** im Gegensatz zu **1** leicht und reversibel in zwei Einelektronenoxidationen bei $+0.09$ und $+0.46 \text{ V}$ oxidieren, was mit der Gegenwart von zwei leicht oxidierbaren V^{IV} -Zentren übereinstimmt. Der Cluster hat also magnetische und Elektronentransfereigenschaften, die einem Dimer $\{V_2O_4(AsC_6H_5O_3)_2\}$ entsprechen, das sandwichförmig von zwei $\{V_2O_5(AsC_6H_5O_3)_2\}$ -Fragmenten eingeschlossen und stabilisiert wird.

Während ligandenfreie Polymetallate fast ausschließlich an der Kathode reagieren, ermöglicht der Einbau organischer Liganden in das Polymetallatgerüst die Entwicklung einer umfangreicheren Elektrochemie durch die Stabilisierung einer Vielzahl von „reduzierten“ und gemischtvalenten Clustern mit modifizierten Elektronenspeicher- und Protonenübertragungseigenschaften^[30].

Die Organoarsonatchemie von Vanadium dürfte bemerkenswert vielfältig sein, da bereits geringfügige Variationen der Substituenten deutliche Strukturveränderungen hervorrufen können, wie die Verbindungen **1** und **2** demonstrieren. Zusätzlich lassen ihre elektrochemischen und magnetischen Charakteristika für Cluster dieses Typs Elektronenspeicher- und gekoppelte Elektron-Proton-Transfereigenschaften vermuten.

Experimentelles

1: Unter Argon wurden (TBA)Br (2.58 g, 8 mmol) und Arsanilsäure (0.868 g, 4 mmol) in einem Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Rückflußkühler in Methanol (25 mL) gelöst. Die nach Zugabe von $(NH_4)_2Na_2K_2[V_{10}O_{28}]$ (0.56 g, 0.05 mmol) entstandene Suspension wurde unter Rühren 20 min unter Rückfluß erhitzt und anschließend die resultierende rotbraune Lösung heiß filtriert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung 20 h bei 4°C aufbewahrt. Man erhielt hellrote Kristalle von **1** in 45% Ausbeute. Befriedigende C, H, N-Analyse; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3456(\text{s})$, $3365(\text{s})$, $1624(\text{s})$, $1591(\text{s})$, $1500(\text{s})$, $1479(\text{m})$, $1457(\text{m})$, $1307(\text{m})$, $1181(\text{m})$, $1092(\text{s})$, $985(\text{s})$, $972(\text{vs})$, $878(\text{s})$, $790(\text{sh})$, $733(\text{s})$, $626(\text{m})$, $530(\text{m})$; UV/VIS (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}](\epsilon[\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}]) = 258(6.72 \times 10^4)$, $294(\text{sh})$; ^{51}V -NMR (Acetonitril, Standard VOCl_3): $\delta = -499$, -507 , -533 ; Redoxpotential (10^{-3} M **1**, 10^{-1} M (TBA)PF₆, Acetonitril, Standard Ferrocen/Ferrocenium): -0.54 V ($\Delta E = 64 \text{ mV}$).

2: Eine Mischung aus Phenylarsonsäure (0.802 g, 4 mmol), (TBA)Br (2.58 g, 8 mmol) und $(NH_4)_2Na_2K_2[V_{10}O_{28}]$ (0.56 g, 0.5 mmol) in Methanol (40 mL) wurde 40 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine hellgrüne Lösung bildete. Nach Abfiltrieren von geringen Mengen unlöslichen Rückstands entfernte man das Lösungsmittel. Der resultierende grüne Feststoff wurde in möglichst wenig Acetonitril gelöst und nacheinander mit je 50 mL Pentan, 2-Propanol und Diethylether (1:1:1) überschichtet. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur hatten sich dunkelgrüne Kristalle von **2** in 65% Ausbeute gebildet. Befriedigende C, H, N-Analyse; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3058(\text{w})$, $2962(\text{m})$, $2874(\text{m})$, $1482(\text{m})$, $1440(\text{m})$, $1382(\text{w})$, $1094(\text{m})$, $982(\text{s})$, $872(\text{vs})$, $841(\text{vs})$, $743(\text{s})$, $691(\text{m})$, $561(\text{sh})$, $492(\text{s})$; UV/VIS (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}](\epsilon[\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}]) = 240(2.25 \times 10^4)$, $275(\text{sh})$, $368(3.30 \times 10^3)$, $660(352)$; magnetische Eigenschaften: Bleany-Bowers-Anpassung: $\chi_0 = -3.74 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $C_1 = 0.0139 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $C_2 = 0.3036 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, $2J = -9.1 \text{ cm}^{-1}$; $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$. Redoxpotentiale (10^{-3} M **2**, 10^{-1} M (TBA)PF₆, Acetonitril, Standard Ferrocen/Ferrocenium): $+0.09 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 62 \text{ mV}$), $+0.46 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 74 \text{ mV}$).

Eingegangen am 11. März 1992 [Z 5235]

- [1] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 34.
- [2] A. Müller, J. Döring, M. I. Khan, V. Wittneben, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 210.
- [3] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 273.
- [4] A. Müller, J. Döring, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1721.
- [5] A. Müller, J. Döring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 251.
- [6] G. Huan, M. A. Greaney, A. J. Jacobson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 260.
- [7] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3645.
- [8] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* **1988**, *42*, 300.
- [9] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1045.
- [10] A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 926.
- [11] V. W. Day, W. G. Klemperer, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5959.

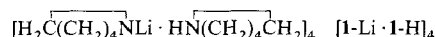
- [12] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381.
- [13] M. S. Whittingham, A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, **1982**.
- [14] A. Clearfield, *Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1982**.
- [15] G. Huan, V. W. Day, A. J. Jacobson, D. P. Goshorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3188.
- [16] G. Huan, A. J. Jacobson, V. W. Day, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 422.
- [17] G. Huan, J. W. Johnson, A. J. Jacobson, J. S. Merola, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 719.
- [18] a) 1: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 13.081(3) \text{ \AA}$, $b = 23.018(4) \text{ \AA}$, $c = 27.561(8) \text{ \AA}$, $\beta = 101.85(1)^\circ$, $V = 8122(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ ($\delta_{\text{ber}} = 1.676 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 11.41 \text{ mm}^{-1}$), $R = 0.087$ für 5290 Reflexe mit $2\theta < 108.5^\circ$ und $I > 3\sigma(I)$; Siemens-P3RA-Diffraktometer mit rotierender Anode, Ni-gefilterter Cu-Strahlung. Strukturlösung durch Direkte Methoden mit Siemens SHELXTL PLUS. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56316, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [19] D. L. Keppert, *The Early Transition Metals*, Academic Press, London, **1972**.
- [20] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York, **1983**.
- [21] T. J. R. Weakley, *J. Less-Common Met.* **1977**, *54*, 129.
- [22] A. Kobayashi, Y. Sasaki, *Chem. Lett.* **1975**, 1123.
- [23] M. Ichida, K. Nagai, Y. Sasaki, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 586.
- [24] 2: Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 13.193(2)$, $b = 16.091(4)$, $c = 23.096(5) \text{ \AA}$, $\beta = 92.96(1)^\circ$, $V = 4896(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ ($\delta_{\text{ber}} = 1.304 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 10.45 \text{ cm}^{-1}$), $R = 0.069$ für 2067 Reflexe mit $2\theta < 50^\circ$ und $I > 3\sigma(I)$; Rigaku-AFC5S-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung. Strukturlösung durch Direkte Methoden mit TEXSAN [18 b].
- [25] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1957.
- [26] B. Bleary, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London, A* **1952**, *214*, 451.
- [27] A. P. Ginsberg, E. Koubek, H. J. Williams, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1656; A. Syamal, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *26*, 309.
- [28] J. W. Johnson, D. C. Johnston, A. J. Jacobson, J. F. Brody, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8123.
- [29] G. Villeneuve, K. S. Suh, P. Amoros, N. Casan-Pastor, D. Beltran-Porter, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 108.
- [30] Q. Chen, D. P. Goshorn, C. P. Scholes, X.-L. Tan, J. Zubietta, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, im Druck.

[Lithiumpiperidid-Piperidin]₄: Kristallstruktur eines oligomeren Lithiumamid-Amin-Komplexes, einer Zwischenstufe bei der Lithiierung von Aminen**

Von Gernot Boche*, Ira Langlotz, Michael Marsch, Klaus Harms und Norma E. S. Nudelman*

Die Bedeutung von Lithiumamiden LiNR^1R^2 ($\text{R}^1, \text{R}^2 =$ aliphatische und/oder aromatische Substituenten) in der organischen Synthese läßt sich nicht zuletzt anhand der umfangreichen neueren Untersuchungen ihrer Strukturen im Festkörper und in Lösung sowie auch mit Hilfe von Rechnungen ermessen; ähnliches gilt für Lithiumimide $\text{LiN}=\text{CR}^1\text{R}^2$ [1–5]. Über gemischte Lithiumamid-Amin-Komplexe ist dagegen vergleichsweise wenig bekannt, obwohl

sie z.B. bei der Herstellung von Lithiumamiden aus Aminen mit Organolithium-Verbindungen RLi oder bei Umsetzungen von Lithiumamiden mit C-H-aciden Verbindungen R^1H zu R^1Li und Amin gebildet werden sollten. Lithiumamid-Amin-Komplexe spielen auch bei der Carbonylierung von Li-Amiden eine entscheidende Rolle [6–8]. Kristallstrukturen sind bekannt von monomerem $[\text{Ph}(2\text{-Pyr})\text{NLi} \cdot \text{HN}(2\text{-Pyr})\text{Ph} \cdot \text{HMPT}]^{[9]}$ (Pyr = Pyridyl, HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid), bei dem allerdings HMPT mit auskristallisiert, und vom lithiierten Azomethin N -(Cyclohexylden)phenylamin, das mit Diisopropylamin als $[\text{Ph}(\text{cyclo-C}_6\text{H}_9)\text{NLi} \cdot \text{HNiPr}_2]_2$, einem Dimer, kristallisiert [3e]. Vor kurzem wurde über die Kristallstrukturanalyse des Natriumketimids $[(t\text{Bu}_2\text{C}=\text{NNa})_4 \cdot (\text{HN}=\text{C}t\text{Bu}_2)_2]$ berichtet, das „unerwarteterweise“ mit dem nicht metallierten Ketimin komplexiert ist [10]. Wir beschreiben nun die Kristallstruktur von Lithiumpiperid 1-Li, das mit Piperidin 1-H als tetramerer 1:1-Komplex auskristallisiert (Abb. 1) [11].



Wie man Abbildung 1 entnehmen kann, liegt eine oligomere, konkave (N4-Li4-N6 144.0(5), Li1-N4-Li4 117.6(4), N1-Li3-N2 143.0(5), Li2-N2-Li3 116.4(3)°) Leiterstruktur vor, in der ausschließlich die endständigen Li-Atome vom Amin komplexiert sind. Genau derselbe Strukturtyp wurde

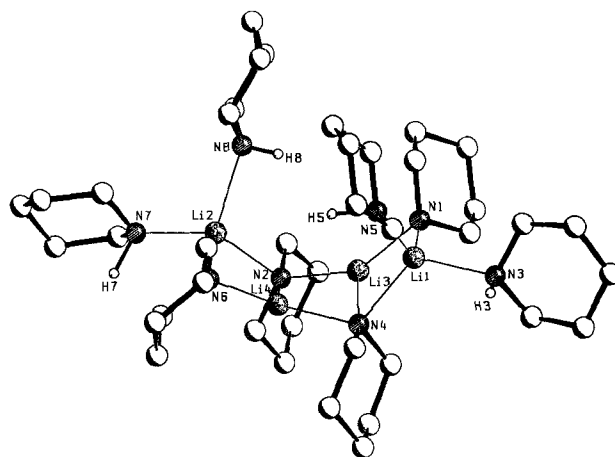


Abb. 1. Struktur von $[\text{1-Li} \cdot \text{1-H}]_4$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $[\circ]$: Li2-N2 216.8(12), N2-Li4 207.6(10), Li4-N6 193.3(12), N6-Li2 208.0(12), N2-Li3 203.5(11), Li3-N4 206.1(10), N4-Li4 205.6(10), Li3-N1 195.3(12), N1-Li1 204.1(13), Li1-N4 214.3(11), Li2-N7 210.0(13), Li2-N8 217.2(12), Li1-N3 213.9(13), Li1-N5 221.7(11), N4-N5 347.3(6), N4-H5 333.5(10), N4-N3 369.1(7), N4-H3 383.0(7), N4-N8 531.0(6), N4-H8 471.0(5), N4-N7 625.9(7), N4-H7 646(5), N2-N8 346.4(6), N2-H8 316(5), N2-N7 369.7(8), N2-H7 408(5), N2-N5 535.3(6), N2-N3 630.4(7), N2-H3 672.3(7), N1-N5 368.0(8), N1-H5 394(5), N1-N3 342.5(6), N1-H3 416.7(6), N1-N8 465.1(8), N1-H8 376(5), N1-N7 695.4(9), N1-H7 759(5), N4-Li4-N6 144.0(5), Li1-N4-Li4 117.6(4), Li2-N2-Li3 116.4(4), N1-Li3-N2 143.0(5), Li1-N1-Li3 76.3(5), N1-Li3-N4 107.6(5), Li1-N4-Li3 71.9(4), N1-Li1-N4 101.5(5), N2-Li2-N6 99.1(4), Li2-N6-Li4 77.4(5).

bei Modellrechnungen an $[\text{H}_2\text{NLi} \cdot \text{H}_2\text{O}]_4$ als der stabilste ermittelt; alternative Strukturen wie etwa ein Achtring oder die Leiter mit H_2O an jedem Li-Atom sind 17.1 bzw. 62.9 kcal mol^{-1} energiereicher [1–5]. Der letztere Wert weist auf die sterische Überladung an den zentralen Li-Atomen Li3 und Li4 in $[\text{1-Li} \cdot \text{1-H}]_4$ hin, die entstehen würde, falls auch dort Piperidin-Moleküle koordiniert wären und nicht nur an den endständigen Li-Atomen Li1 und Li2. Der innere Vierring N2-Li4-N4-Li3 ist nicht planar: N2 und N4 liegen 0.19(3) pm

[*] Prof. Dr. G. Boche, I. Langlotz, M. Marsch, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg
Prof. Dr. N. E. S. Nudelman
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Buenos Aires
Ciudad Universitaria, Buenos Aires 1428 (Argentinien)

[**] Wir danken Herrn Dr. R. Snaith, University Chemical Laboratory, Cambridge, Großbritannien, für wertvolle Diskussionen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 260) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.