

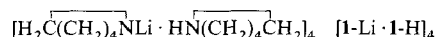
- [12] J. W. Johnson, A. J. Jacobson, W. M. Butler, S. E. Rosenthal, J. F. Brody, J. T. Lewandowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 381.
- [13] M. S. Whittingham, A. J. Jacobson, *Intercalation Chemistry*, Academic Press, New York, **1982**.
- [14] A. Clearfield, *Inorganic Ion Exchange Materials*, 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 ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{aliphatische und/oder aromatische Substituenten}$) 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

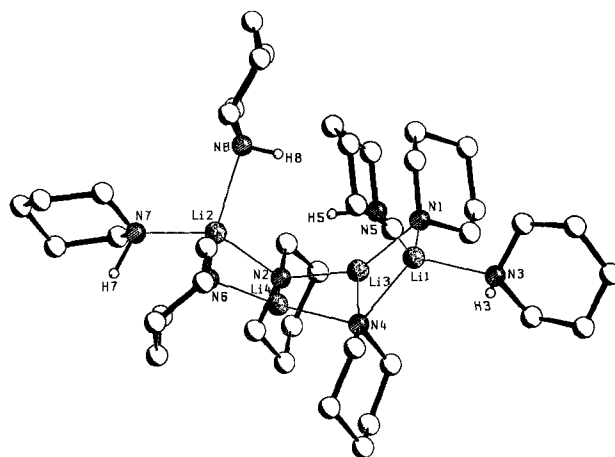


Abb. 1. Struktur von $[\text{1-Li} \cdot \text{1-H}]_4$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Li2-N2 216.8(12), N2-Li4 207.6(10), Li4-N6 193.3(12), N6-Li2 208.0(12), N2-Li3 203.5(11), Li3-N4 206.1(10), N4-Li4 205.6(10), Li3-N1 195.3(12), N1-Li1 204.1(13), Li1-N4 214.3(11), Li2-N7 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.

unterhalb und Li3 (0.19(3) pm) sowie Li4 (0.18(3) pm) oberhalb der besten Ebene. An den nicht komplexierten Ecken der Leiter, z.B. an N1, findet man abwechselnd relativ kurze (Li3-N1 195.3(12) pm) und lange (N1-Li1 204.1(13) pm) Bindungen. Der Li3-N1-Li1-Winkel beträgt 76.3(5)°, während der N1-Li1-N4-Winkel wesentlich größer ist (101.5(5)°). Ähnliche Verhältnisse liegen an Li2 und N6 vor. Der innere Viererling hat vergleichsweise lange Bindungen (203.5(11) bis 207.6(10) pm). Die längsten Li-N-Bindungen gehen von den komplexierten Li-Atomen aus, z.B. von Li1: Li1-N4 214.3(11), Li1-N3 213.9(13) und Li1-N5 221.7(11) pm. Eine ähnliche Situation beobachtet man auch in der mit [1-Li · 1-H]₄ verwandten Verbindung [(H₂C(CH₂)₃NLi)₄(tmeda)₂] (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin), die ebenfalls vier Li-Atome und vier N-Atome aufweist, das Lithium:Ligand-Verhältnis aber 4:2 beträgt; überdies ist tmeda ein tertiäres Amin^[16]. Die Kristallstruktur des hier beschriebenen oligomeren 1:1-Li-Amid · Amin-Komplexes [1-Li · 1-H]₄ fügt sich somit gut in das Bild ein, das bisherige experimentelle und theoretische Befunde über Li-Amid-Strukturen liefern^[1, 2]. Von besonderem Interesse ist die Struktur von [1-Li · 1-H]₄ für den Mechanismus der Entstehung einer der für Li-Amide typischen Strukturen, der Leiterstruktur. (R₂NLi)_n-Ringstrukturen findet man üblicherweise, wenn R groß ist oder große konformative Beweglichkeit aufweist; Li-Amid-Leitern von mittelgroßer bis großer Länge treten dann auf, wenn R klein oder wie bei [1-Li · 1-H]₄ ringförmig ist^[1, 2]. Das oligomere [1-Li · 1-H]₄ stellt somit eine Zwischenstufe bei der Umwandlung von Organolithium-Verbindungen RLi und Aminen in Li-Amide dar – eine lange Li-Amid-Leiter wäre dann entstanden, wenn alle Piperidinmoleküle deprotoniert worden wären^[17].

Die Kristallstruktur von [1-Li · 1-H]₄ stimmt auch bestens überein mit den Ergebnissen von Untersuchungen zur Carbonylierung von Lithiumamiden in Lösung, die von Nudelman et al. durchgeführt worden sind^[16–8]. So wurde auf die Existenz eines stabilen 1:1-Komplexes aus 1-Li und 1-H in THF aus ¹³C-NMR-Studien geschlossen. Außerdem konnte man aus der Umsetzung von 1-Li (hergestellt aus 1-H) mit CO und anschließender Aufarbeitung unter verschiedenen Bedingungen (durch Hydrolyse, Deuterolyse, Oxidation und nach Reaktion mit Cyclohexanon) schließen, daß ein stabiler 1:1-Komplex aus 1-Li und 1-H die reaktive Zwischenstufe ist^[16–8].

Arbeitsvorschrift

Herstellung der Kristalle von [1-Li · 1-H]₄: 1.00 mmol (0.63 mL, 1.6 M in Hexan) *n*-Butyllithium wurden zu einer Lösung von 2.00 mmol (0.17 g) Piperidin in 0.63 mL Hexan unter Stickstoff bei Raumtemperatur gegeben. Die Kristalle bildeten sich beim Abkühlen der Lösung auf 4°C. Das Lösungsmittel wurde entfernt, die Kristalle zweimal mit 2 mL Pentan gewaschen und unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute 91.2 mg (62%); siehe auch Lit. [7f].

Eingegangen am 7. Mai 1992 [Z 5329]

CAS-Registry-Number:
1, 143268-20-6.

- [1] Übersichtsartikel: R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167–209.
- [2] Übersichtsartikel: K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142.
- [3] a) J. H. Gilchrist, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 794–795; b) P. L. Hall, J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *ibid.* **1991**, 113, 9575–9585, zit. Lit.; c) R. A. Wanst, D. B. Collum, G. van Duyne, J. Clardy, R. T. DePue, *ibid.* **1986**, 108, 3415–3422.
- [4] D. Sato, H. Kawasaki, I. Shimada, Y. Arata, K. Okamura, T. Date, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 761–763, zit. Lit.
- [5] L. M. Jackman, L. M. Scarinoutzos, B. D. Smith, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6058–6063, zit. Lit.
- [6] Übersichtsartikel: N. S. Nudelman, *Carbonylation of Main-Group Organometallic Compounds*, in *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1989**, 799–962.

- [7] a) N. S. Nudelman, E. S. Lewkowicz, D. G. Pérez, *Synthesis* **1990**, 917–920; b) D. G. Pérez, N. S. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 133–134; c) J. J. P. Furlong, E. S. Lewkowicz, N. S. Nudelman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1461–1465; d) N. S. Nudelman, D. G. Pérez, *ibid.* **1989**, 931–936; e) V. Rautenstrauch, M. Joyeux, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 73–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 85; f) D. G. Pérez, N. S. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 408–413.
- [8] N. S. Nudelman, E. Lewkowicz, J. J. P. Furlong, *J. Org. Chem.*, eingereicht.
- [9] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 469–470.
- [10] W. Clegg, M. MacGregor, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 74–76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 93.
- [11] Kristallstrukturdaten von [1-Li · 1-H]₄: (C₄₀H₈₄Li₄N₈), orthorhombisch, Raumgruppe *Pna*2₁, *a* = 22.077(1), *b* = 12.230(1), *c* = 16.528(1) Å. 6086 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer, (Cu_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator, *T* = 193 K) gemessen, von denen 5578 unabhängig waren und 4295 mit *F*_o > 4σ(*F*_o) als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS), Verfeinerung (SHELXTL PLUS) zu *R* = 0.0606, *R*_w = 0.0491. Ein Lösungsmittelmolekül ist zweifach fehlgeordnet (0.54:0.46). Fehlgeordnete Atome isotrop, alle anderen Nicht-H-Atome anisotrop verfeinert. H-Atome mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren, C-gebundene H-Atome und fehlgeordnete N-gebundene H-Atome auf berechneten Lagen, andere N-gebundene H-Atome lokalisiert und verfeinert. Die absolute Struktur konnte nicht bestimmt werden. 477 Parameter. Alle Berechnungen wurden auf einer Microvax II durchgeführt [12–14]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 464, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] SHELXTL-PLUS (VMS), Release 4.2, Siemens Analytical Instruments, **1991**.
- [13] A. L. Spek, PLATON 88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht, **1988**.
- [14] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.
- [15] a) D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, S. M. Hodgson, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4719–4727; b) D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, G. T. Walker, D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, D. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 617–628.
- [16] D. R. Armstrong, D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, D. Reed, R. Snaith, K. Wade, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 869–870.
- [17] Es sind wahrscheinlich höhere Li-Amid-Oligomere mit Leiterstruktur, die sofort aus der Lösung ausfallen, wenn die letzten komplexierenden Amin-Moleküle lithiiert worden sind [1, 2].

Struktur- und Stabilitätstendenzen bei Fluor(methyl)plumbanen**

Von Martin Kaupp und Paul von R. Schleyer*

Die drastischen Stabilitätsunterschiede zwischen anorganischen und metallorganischen Pb^{IV}-Verbindungen lassen sich besonders gut anhand des Vergleichs von Tetraalkylplumbanen mit Bleitetrahalogeniden verdeutlichen: Während z.B. Et₄Pb eine relativ stabile Verbindung mit (immer noch) beträchtlicher industrieller Bedeutung ist, zersetzt sich PbCl₄ bereits bei tiefen Temperaturen^[1]. Et₂Pb dagegen ist unbekannt, PbCl₂ jedoch sehr stabil. Diese bemerkenswerten Unterschiede zwischen anorganischen und metallorganischen Verbindungen sind von grundsätzlicher Bedeutung für die Chemie der schweren Elemente der Gruppen 13 und 14, scheinen jedoch noch nicht voll verstanden zu sein^[2]. Wir beschreiben nun ab-initio-Pseudopotentialberechnungen^[3] der Strukturen der Fluor(methyl)plumbane 1–3 sowie (CH₃)₄Pb und PbF₄ der allgemeinen Formel (CH₃)_nPbF_{4–n}.

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, M. Kaupp
Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Volkswagen-Stiftung und der Convex Computer Corporation gefördert. M. K. bedankt sich für ein Kékulé-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Prof. H. Stoll (Stuttgart) für wichtige Diskussionen und für die Überlassung unveröffentlichter Pseudopotentiale und Basisätze.