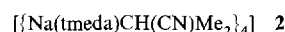


Struktur von $[(\alpha\text{-Cyanisopropyl}(\text{Natrium-Tetramethylethylendiamin})_4)]$ – Erhöhung des Aggregationsgrads durch Aufweitung der Koordinationssphäre beim Übergang von Li- zu Na-Zentren**

Von James Barker, Nicholas D. R. Barnett, Donald Barr, William Clegg, Robert E. Mulvey* und Paul A. O'Neil

„Carbanionen“, die aus organischen Nitrilen durch Substitution eines α -Wasserstoffatoms durch ein Alkalimetallatom entstehen, sind seit langem wichtige Zwischenstufen in organischen Synthesen. Obwohl diese Verbindungen gut untersucht sind, wurde über ihre erste Kristallstrukturanalyse erst 1986 berichtet^[1]. Diese Strukturuntersuchung des α -Cyanbenzyl-Lithium-tmeda-Komplexes **1** (TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin) machte die Schwierigkeiten, die die röntgenographische Charakterisierung der α -Nitril-„Carbanionen“ behindert haben, deutlich: die Kristalle sind nicht nur luft- und feuchtigkeitsempfindlich, sondern zersetzen sich auch im Röntgenstrahl (dadurch ist der *R*-Wert von 0.115 zwangsläufig hoch). Die Struktur von **1** belegt den starken Einfluß, den das Metall-Kation – in die-



sem Fall Li^+ – auf die Molekülanordnung, besonders auf den Aggregationsgrad und die Solvation, hat. Im Kristall liegt **1** als Dimer mit $(\text{NLi})_2$ -Vierring vor, wobei an jedes Li-Atom ein zweizähniger tmeda-Ligand gebunden ist. MO-Rechnungen an Modellverbindungen zeigen ebenfalls den wichtigen Einfluß des Metall-Kations auf die Struktur^[2]. Wir beschreiben hier die Synthese und Struktur (verfeinert bis zu einem *R*-Wert von 0.061) von $[(\alpha\text{-Cyanisopropyl}(\text{Natrium-tmeda})_4)]$ **2**, einem Natriumkomplex, der eng mit der Lithiumverbindung **1** verwandt ist. Obwohl Organolithiumverbindungen aus elektrostatischen Gründen eher zur Oligomerisierung neigen^[3], hat in diesem Fall der tetramere Natriumkomplex **2** einen höheren Aggregationsgrad.

Formal wird bei der Synthese von **2** Isopropylcyanid $\text{Me}_2\text{C}(\text{H})\text{CN}$ in α -Cyanisopropyl-Natrium $\text{Me}_2\text{C}(\text{Na})\text{C}\equiv\text{N}$ umgewandelt, doch die Struktur von **2** (Abb. 1)^[4] zeigt, daß es im Tetramer keine C-Na-Bindung gibt. Stattdessen werden die Na^+ -Ionen an die elektronegativeren N^- -Zentren der CN-Gruppen gebunden, wobei sich stabile, fast lineare $\text{C}\equiv\text{N}$ -Einheiten bilden (mittlerer Bindungswinkel 178.53° ; mittlere Bindungslängen 1.360 bzw. 1.187 Å^[5]); die „anionischen“ C-Atome sind tatsächlich trigonal-planar umgeben). Weiterhin liegen diese Kontakt-Ionenpaare in einer diskreten, tetrameren Anordnung vor, deren $(\text{NNa})_4$ -Pseudocubangerüst an das Ketimin-komplexierte Natriumketimid $[(t\text{Bu}_2\text{C}=\text{NNa})_4(\text{HN}=\text{C}(t\text{Bu})_2)]$ ^[6] erinnert, dessen Festkörperstruktur als Stapel^[7] aus zwei $(\text{NNa})_2$ -Ringen

beschrieben wurde. Ähnlich könnte man **2** beschreiben, obwohl sich hier die $\text{N}_{\text{Anion}}\text{-Na}$ -Bindungslängen (2.424–2.489 Å) nicht regelmäßig verändern, und somit auch keine Stapelrichtung festgelegt werden kann^[8]. Abbildung 1 zeigt eine der drei Stapelvarianten; bei den beiden anderen würde die Stapelung senkrecht zu den Flächen N1-Na4-N2-Na3 oder N1-Na2-N3-Na4 erfolgen. Unabhängig von der Rich-

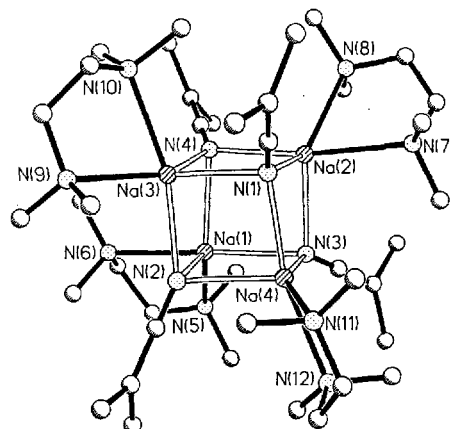


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Wichtige Abstände [Å] und Winkel $[\circ]$: Na1-N2 2.424(6), Na1-N3 2.470(6), Na1-N4 2.489(6), Na1-N5 2.498(6), Na1-N6 2.567(6), Na2-N1 2.467(6), Na2-N3 2.477(6), Na2-N4 2.457(6), Na2-N7 2.528(6), Na2-N8 2.542(7), Na3-N2 2.435(6), Na3-N4 2.460(7), Na3-N1 2.474(5), Na3-N10 2.499(6), Na3-N9 2.541(6), Na4-N3 2.464(6), Na4-N1 2.467(6), Na4-N2 2.473(6), Na4-N12 2.529(6), Na4-N11 2.572(6); N2-Na1-N3 90.3(2), N2-Na1-N4 97.5(2), N3-Na1-N4 86.9(2), N2-Na1-N5 128.7(2), N3-Na1-N5 101.1(2), N4-Na1-N5 132.6(2), N2-Na1-N6 97.0(2), N3-Na1-N6 171.9(2), N4-Na1-N6 95.5(2), N5-Na1-N6 71.6(2), N1-Na2-N4 93.9(2), N3-Na2-N4 87.4(2), N1-Na2-N3 96.5(2), N4-Na2-N7 169.1(2), N1-Na2-N7 94.8(2), N3-Na2-N7 98.1(2), N4-Na2-N8 97.5(2), N1-Na2-N8 133.4(2), N3-Na2-N8 128.9(2), N7-Na2-N8 71.7(2), N2-Na3-N4 98.0(2), N2-Na3-N1 87.8(2), N1-Na3-N4 93.7(2), N2-Na3-N10 164.7(2), N4-Na3-N10 91.2(2), N1-Na3-N10 103.9(2), N2-Na3-N9 94.2(2), N4-Na3-N9 145.7(2), N1-Na3-N9 118.8(2), N10-Na3-N9 71.6(2), N1-Na4-N3 96.9(2), N2-Na4-N3 89.3(2), N1-Na4-N2 87.2(2), N3-Na4-N12 93.0(2), N1-Na4-N12 160.6(2), N2-Na4-N12 109.7(2), N3-Na4-N11 153.2(2), N1-Na4-N11 94.0(2), N2-Na4-N11 115.7(2), N12-Na4-N11 70.5(2).

tung erhöht die Stapelung der $(\text{NNa})_2$ -Ringe die Koordinationszahl der Na^+ -Ionen in bezug auf die NC-Liganden von zwei auf drei, also insgesamt auf fünf, wenn man die zweizähligen tmeda-Liganden mitberücksichtigt. Da Li^+ -Ionen deutlich kleiner als Na^+ -Ionen sind, ist auch ihre Koordinationssphäre kleiner, d. h. sie können weniger Liganden binden. Deshalb liegt der $(\text{NLi})_2$ -Ring in Komplex **1** diskret vor, und die Li^+ -Ionen sind durch vier Nachbaratome koordinativ gesättigt. Die „Aufweitung“ der Koordinationssphäre beim Übergang von Li- zu Na-Zentren kann durch einen Vergleich der mittleren Bindungslängen $\text{N}_{\text{tmeda}}\text{-Metall}$ abgeschätzt werden (2.05 Å in **1**^[1], 2.534 Å in **2**, Differenz 0.484 Å). Die Bindungswinkel an den fünffach koordinierten Na^+ -Ionen und den vierfach koordinierten N^- -Anionen weichen im verzerrten würfelförmigen Gerüst von **2** stark von den Werten für trigonal-bipyramidale bzw. tetraedrische Anordnungen, wie man sie häufig für diese Koordinationszahlen beobachtet, ab (Mittelwerte für die Innenwinkel an den Na-Ionen 92.12° , an den N-Atomen 87.28° ; für die Außenwinkel an den Na-Ionen $70.5\text{--}171.9^\circ$, an den N-Atomen $110.7\text{--}146.5^\circ$).

Der Vergleich der Struktur von **2** mit denen der verwandten Natrium-„Carbanionen“ $\text{NaC}(\text{CN})_3$ **3**^[9] und $[\text{Na}(\text{NnBu}_4)\{\text{HC}(\text{CN})_2\}_2] \cdot \text{THF}$ **4**^[10] zeigt, daß es einen

[*] Dr. R. E. Mulvey, N. D. R. Barnett
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde
GB-Glasgow, G11XL (Großbritannien)
Telefax: Int. + 41/552-5664
Dr. J. Barker, Dr. D. Barr
The Associated Ocel Company Ltd.
GB-Ellesmere Port, L65 4HF (Großbritannien)
Prof. W. Clegg, P. A. O'Neil
Department of Chemistry
University of Newcastle
GB-Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Associated Ocel Company und vom Science and Engineering Research Council (Großbritannien) gefördert.

eindeutigen Zusammenhang zwischen den $N_{\text{Anion}}\text{-Na}$ -Bindungslängen und den Koordinationszahlen der Na-Atome gibt. Generell nehmen die Bindungslängen schrittweise zu (2.364–2.396 (4), 2.424–2.489 (2), 2.373–2.613 Å (3)), wenn die Koordinationszahl von vier (in 4) auf fünf (in 2) oder sechs (in 3) steigt.

Das IR-Spektrum von 2 (in Nujol) weist für die Schwingung $\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$ eine starke Bande bei 2030 cm^{-1} auf. Donorfrees α -Cyanbenzylsodium $\text{PhCH}(\text{Na})\text{C}\equiv\text{N}$, das möglicherweise einen anderen Aggregationsgrad hat, absorbiert bei einem etwas höheren Wert von 2080 cm^{-1} [11].

Die Strukturen von α -Nitril-, Carbanionen“ können sich – in Abhängigkeit vom Metallatom (Li- oder Na-Atom) – unterscheiden, da sie in Wirklichkeit Aggregate von Kontakt-Ionenpaaren sind. Daß Struktur und Reaktivität eng zusammenhängen, sollte man bei der Generierung solcher Spezies als Intermediate für präparative Zwecke nicht vergessen.

Experimentelles

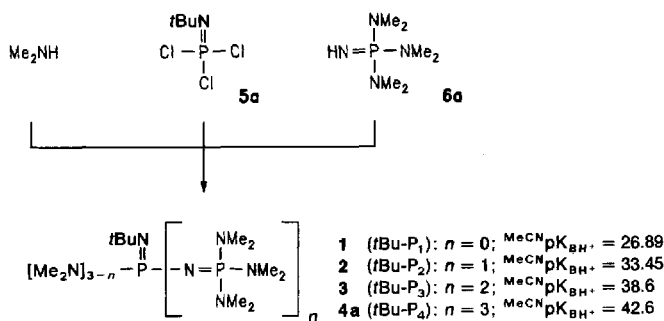
2: Unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit wurden 10 mmol Isopropylcyanid unter Rühren in ein Schlenk-Rohr gegeben, in dem eine gekühlte Suspension von 10 mmol $n\text{BuNa}$ in Hexan vorgelegt war. Fast sofort bildete sich ein gelblicher Niederschlag. Durch Zugabe von 10 mmol TMEDA und anschließendes mildes Erwärmen entstand eine homogene, orange Lösung. Kühlen auf -30°C gab eine große Menge von gelbem, kristallinem 2. Ausbeute: 45%; zufriedenstellende C,H,N,Na-Analyse. Die gelben Kristalle zersetzten sich bei Kontakt mit Feuchtigkeit oder Sauerstoff.

Eingegangen am 16. März 1993 [Z 5931]

Wie stark und wie gehindert können ungeladene Phosphazenenbasen sein?*

Von Reinhard Schwesinger*, Christian Hasenfratz, Helmut Schlemper, Leonhard Walz, Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans Georg von Schnering

1987 berichteten wir über die außerordentlich basischen, ungeladenen Polyaminophosphazene 1–4a [1] mit $\text{MeCN } pK_{\text{BH}^+}$ -Werten [2] bis 42.6. Nicht zuletzt wegen ihrer leichten Zugänglichkeit aus den Bausteinen 5a [3], 6a [4] und Me_2NH wächst das Interesse an ihnen als sterisch stark gehinderte Hilfsbasen für heikle Reaktionen im Basizitätsbereich von klassischen metallorganischen Umsetzungen [5].



Abgesehen von Protonenschwämmen sind ungeladene Basen auch gegenüber schwachen Säuren kinetisch hochaktiv und die erzeugten nackten Anionen zum Teil extrem reaktiv. Zur Umsetzung solcher Substrate mit Elektrophilen genügt also oft eine geringe Konzentration an Anionen im Gleichgewicht, solange die Hilfsbase gegenüber dem Elektrophil inert ist; sowohl eine Erhöhung der Basizität als auch der sterischen Hinderung der Phosphazenenbasen sollten deshalb ihren Anwendungsbereich erweitern.

Ein offensichtliches Konzept zur Steigerung der Basizität von Phosphazenenbasen ist die Homologisierung der Ketten, wobei sich die Verlängerung der Kette der P₄-Systeme 4 [5a] um eine PN₃-Einheit später als der beste Ansatz erwies. Das Synthesekonzept erfordert den allgemeinen Zugang zu den P₂-Bausteinen [6] 10 (Schema 1). Durch Kupplung der P₁-Bausteine 6a und 7a entsteht 8a [7]; die weitere Umsetzung zu 10a entspricht der von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zu 6a, wobei die Chlorierung eine etwas höhere Temperatur erfordert als bei der Analogreaktion mit HMPT [9]. Die Verknüpfung von 5a mit 10a und anschließend mit 6a (nicht umgekehrt) sowie Umsalzen liefert 11a · HBF₄. Aus diesem Salz kann 11a, entsprechend 4a, mit KNH₂ in flüssigem NH₃ freigesetzt werden. Wie alle höheren Phosphazenenbasen ist das stabile 11a (tBu-P₅) ex-

- [1] Siehe G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 373–374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 373–374, zit. Lit.
- [2] J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1481–1492.
- [3] C. Schade, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, 27, 169–278; Übersichtsartikel über die Strukturen von Organometallverbindungen schwerer Alkalimetalle im Kristall. Die Einführung (S. 169–186) ist eine ausgezeichnete Darstellung der grundlegenden Prinzipien, wobei Vergleiche zu den Strukturen von Organolithiumverbindungen gezogen werden.
- [4] 2: Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden unter Argon vor der Datensammlung in Lindemann-Kapillare eingeschmolzen. $M_r = 829.2$, monoklin, $P2_1/c$, $a = 20.204(11)$, $b = 11.885(5)$, $c = 22.663(12)$ Å, $\beta = 92.72(3)^\circ$, $V = 5435.8$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver}} = 1.013\text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1824$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $\mu = 0.09\text{ m}^{-1}$. Strukturbestimmung mit Direkten Methoden, Verfeinerung bezüglich F^2 mit allen 7082 unabhängigen Reflexen, Messung bei 180 K, Stoe-Siemens-Diffraktometer, $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$, anisotrope Auslenkungsparameter, H-Atome isotrop auf berechneten Lagen, der fehlgeordnete Substituent an N4 mit geometrischen Beschränkungen verfeinert. $wR_2 = [\sum \{w(F_o^2 - F_c^2)^2\} / \sum \{w(F_o^2)^2\}]^{1/2} = 0.2031$, konventioneller R -Wert [bezüglich F -Werten von 2949 Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$] = 0.0610, S (bezüglich F^2) = 1.03 für 550 Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [5] Werte für die entsprechende dreiatomige Einheit in 1: 178.4° , 1.38 und 1.15 Å, siehe Lit. [1].
- [6] W. Clegg, M. MacGregor, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 74–76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 93–95.
- [7] Erklärung des Begriffs Ringstapelung (ring stacking) und seine Bedeutung bei vielen Lithiumverbindungen: R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 20, 167–209; siehe auch K. Gregory, P. von Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 47–142.
- [8] D. Barr, R. Snaith, W. Clegg, R. E. Mulvey, K. Wade, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2141–2147. In dieser Arbeit wird beschrieben, wie die Stapelrichtung im verwandten Imidolithium-Cuban $[(\text{Ph}_3\text{C}=\text{NLi} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5)_4]$ ermittelt wird.
- [9] P. Anderson, B. Klewe, E. Thom, *Acta Chem. Scand.* **1967**, 21, 1530–1542.
- [10] W. Hiller, S. Frey, J. Strähle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 87–92.
- [11] C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 125–134.

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Schwesinger, Dipl.-Chem. C. Hasenfratz
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. +761/203-2815

Dr. H. Schlemper
Fluka AG, CH-9470 Buchs (Schweiz)

Dr. L. Walz
Daimler Benz AG, Forschungszentrum, D-89081 Ulm
E.-M. Peters, Dr. K. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-70569 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg gefördert.