

- [14] Die Zuordnung erfolgte anhand von NOE-Differenzspektren.
- [15] Diese Verbindung wurde auf einem Weg analog dem in Schema 2 beschriebenen hergestellt.
- [16] V. V. Kane, A. D. Wolf, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2643–2644.
- [17] Kristallographische Daten von **9**: strohfarbener Einkristall (reguläres Polyeder, $0.40 \times 0.30 \times 0.20$ mm) aus Heptan/Xylol, $C_{22}H_{20}O_2$, $M_r = 316.40$, monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 9.247(6)$, $b = 23.106(8)$, $c = 8.568(5)$ Å, $\beta = 115.29(5)^\circ$, $V = 1655(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.270$ g cm⁻³, $F(000) = 672$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.74$ cm⁻¹, $T = 299$ K, Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, Graphit-Monochromator, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), $(\omega/2\theta)$ -Scans mit ω -Scanbreite $= 1.31 + 0.35 \tan \theta$, ω -Scangeschwindigkeit $4.0^\circ \text{ min}^{-1}$ (bis zu drei Wiederholungen bei schwachen Reflexen), 3215 gemessene Reflexe, davon 3013 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.080$), Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Korrektur für sekundäre Extinktion (Koeffizient $= 0.31078 \times 10^{-5}$). Lösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung nach dem Volle-Matrix-Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren (1556 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) mit 219 Variablen, $R = 0.065$, $R_w = 0.065$, GOF = 2.79. Für alle Berechnungen wurde das Programmpaket TEXSAN (Molecular Structure Corporation) verwendet. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert; die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen einbezogen, aber nicht verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-34“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [18] A. V. Nikolaev, T. J. S. Dennis, K. Prassides, A. K. Soper, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *223*, 143–148; S. van Smaalen, V. Petricek, J. L. de Boer, M. Dusek, M. A. Verheijen, G. Meijer, *ibid.* **1994**, *223*, 323–328.
- [19] G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*, 451–456; F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6037–6040; K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5768–5773; J. Baker, P. W. Fowler, P. Lazzeretti, M. Malagoli, R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *184*, 182–186; W. Andreoni, F. Gygi, M. Parrinello, *ibid.* **1992**, *189*, 241–244; C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 9761–9767.
- [20] Y. Tobe, K.-I. Ueda, K. Kakiuchi, Y. Odaira, Y. Kai, N. Kasai, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1851–1858; J. L. Jessen, G. Schröder, W. Tochtermann, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3287–3298; J. Liebe, C. Wolff, C. Krieger, J. Weiss, W. Tochtermann, *ibid.* **1985**, *118*, 4144–4178.

Synthese und Struktur eines Komplexes mit den drei anionischen Liganden Enolat, Amid und Halogenid: ein neuer Strukturtyp in der Lithiumchemie**

Kenneth W. Henderson, Andrea E. Dorigo, Paul G. Williard* und Peter R. Bernstein

Mit zunehmender Verwendung von Lithiumbasen als Reagentien für organische und metallorganische Umsetzungen entwickelte sich ein Bewußtsein für die Rolle, die Assoziationsprozesse für deren Reaktivität und Selektivität spielen^[1–3]. Komplexe aus Lithiumbasen, einschließlich derer mit verschiedenartigen Anionen oder Kationen, wurden sowohl in Lösung als auch im Festkörper intensiv untersucht^[2]. Um den Assoziationsgrad im Hinblick auf die Reaktivität und die Stereoselektivität optimal anzupassen, werden Lithiumhalogenide als Zusatz bei Enolisierungen und Additionen^[3] verwendet. Indem wir die

Ergebnisse von Kristallstrukturanalysen mit denen von Rechnungen kombinierten, haben wir kürzlich eine Reaktionsfolge für eine Enolisierung mit anschließender Aldol-Addition untersucht, an der Komplexe mit verschiedenen Anionen als Liganden, darunter Halogenid-Ionen beteiligt sind^[4]. Als weiteren Beleg für die Beteiligung von Halogeniden an lithiumorganischen Assoziaten stellen wir die Struktur eines Komplexes vor, der neben einem lithiierten Amid- und einem Enolat- einen Halogenid-Liganden enthält. Dieser Komplex weist einige Besonderheiten auf, und er gehört zu einer neuen Strukturklasse vierkerniger Lithiumverbindungen mit gemischten Anionen.

Komplex **1** kristallisierte aus einer Lösung, die $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$, LiBr , $\text{LiOC}(\text{tBu})=\text{CH}_2$ und $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (TMEDA) im Verhältnis 1:1:1:2 enthielt. Eine Röntgenstrukturanalyse ergab, daß **1** aus vier Lithiumkationen, einem Amid- sowie einem Bromid-Ion und zwei Enolatresten besteht (Abb. 1)^[5]. Die Ent-

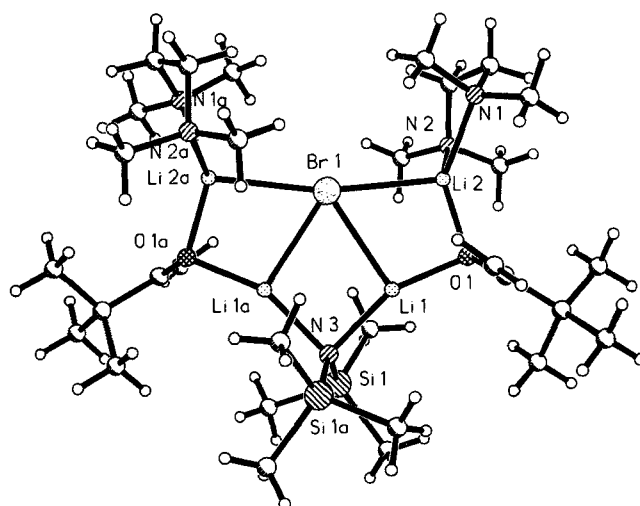
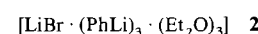
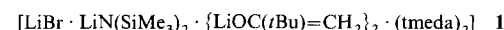


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Li1–Br1 2.604(7), Li1–O1 1.845(7), Li1–N3 2.001(7), Li2–Br1 2.613(6), Li2–O1 1.843(7), Li2–N1 2.094(7), Li2–N2 2.084(7), Li2–Br1–Li2a 167.8(3), Li1–Br1–Li2 64.3(2), Li1–Br1–Li1a 65.2(3), Br1–Li1–N3 102.9(3), Br1–Li1–O1 98.9(3), Br1–Li2–O1 98.6(3), Li1–O1–Li2 97.7(3), Li1–N3–Li1a 89.1(4).

stehung von Komplexen, die die Reaktanten nicht in den verwendeten stöchiometrischen Verhältnissen enthalten, ist bei Reaktionen, an denen Lithium-Ionen beteiligt sind, nichts Ungewöhnliches^[2, 6]. Die Verbindung ist insofern interessant, als sie eine neuartige schmetterlingsförmige Struktur aufweist, bei der die vier Metallzentren in einer Ebene liegen (Li1 und Li2 liegen 0.180 Å bzw. 0.234 Å außerhalb der Ebene, die aus Anionen und Kationen gebildet werden). Bisher untersuchte tetramere Molekülgerüste wiesen in den meisten Fällen Cubanstrukturen oder kantenverknüpfte Leitern auf^[2]; es wurden jedoch auch offene Achteck-Strukturen^[7] und eine aus einem vier- und einem sechsgliedrigen Ring bestehende bicyclische Struktur^[8] gefunden (Abb. 2). **1** kann als dreisprossiges Leiterstück aus Lithiumbromid, Lithiumpinacolat und Lithiumhexamethyldisilazid betrachtet werden, an das eine zweite Lithiumpinacolat-Einheit side-on koordiniert. Daneben konnte ein weiteres vierkerniges Assoziat, **2**, das ebenfalls Bromid enthält, identifiziert werden^[9]. Es weist eine Cubanstruktur auf.



[*] Prof. P. G. Williard, Dr. K. W. Henderson, Dr. A. E. Dorigo
Department of Chemistry
Brown University
Providence, RI 02912 (USA)
Telefax: Int. + 401/863-2594
Dr. P. R. Bernstein
Zeneca Pharmaceuticals
Wilmington, DE 19897 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Firma Zeneca Pharmaceuticals gefördert (Förder-Nr. 235). P. G. W. und A. E. D. danken den NIH für Unterstützung (Förder-Nr. GM-35982).

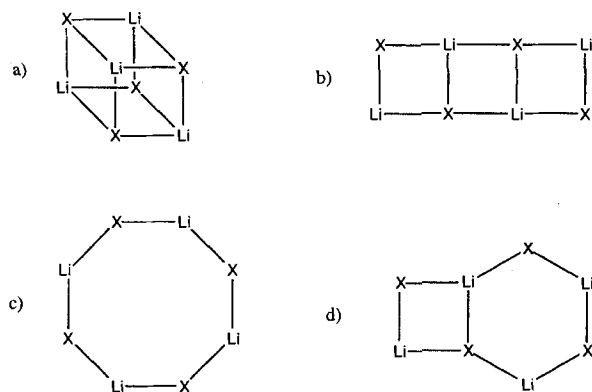


Abb. 2. Bekannte Strukturtypen von vierkernigen Lithiumkomplexen. a) Cuban, b) Leiter, c) Achteck und d) Bicyclus.

Eine zweite Besonderheit von **1** ist, daß es drei chemisch verschiedene Anionen enthält. Unseres Wissens ist **1** der einzige kristallographisch charakterisierte Alkalimetallkomplex mit drei verschiedenen Anionen. Das ist bemerkenswert in Anbetracht der Tatsache, daß mehr als 1500 Kristallstrukturen von Lithiumverbindungen in der Cambridge Structural Database gespeichert sind. Zum Teil ist der Informationsmangel über solche Verbindungen auf die Schwierigkeit zurückzuführen, Komplexe mit verschiedenen Anionen experimentell herzustellen^[4].

Ein genauerer Blick auf die Struktur von **1** zeigt zwei unterschiedliche Typen von Lithiumzentren. Li1 und Li1a sind trigonal-planar umgeben; sie verbrücken die drei verschiedenen Anionen. Li2 und Li2a dagegen sind tetraedrisch koordiniert, da sie an das Bromid-Ion, eine Enolat-Gruppe und ein TMEDA-Molekül gebunden sind. Dennoch stimmen die Li-O- und Li-Br-Bindungslängen für beide annähernd überein (Li1-Br1 2.604 Å und Li2-Br1 2.613 Å; Li1-O1 1.845 Å und Li2-O1 1.843 Å). Der

Abstand zwischen dem dreifach koordinierten Lithiumzentrum und dem α -Kohlenstoffatom des Enolats ist mit 2.586 Å recht kurz; der Abstand desselben Lithiumzentrums zum β -Kohlenstoffatom beträgt 3.016 Å.

Leiterstrukturen sind in der lithiumorganischen Chemie keine Seltenheit^[2]. Es gibt jedoch keine Veröffentlichungen über Strukturen wie die von **1**, in denen ein anionisches Zentrum vier in einer Ebene liegende Lithiumatome verbrückt. Dies ist eindeutig auf die Natur des elektronegativen Zentrums – Brom – zurückzuführen. Daneben spielt jedoch auch der sterische Anspruch der Substituenten und Liganden eine Rolle. Um dies zu belegen, haben wir PM3-Rechnungen^[10] für je ein leiterförmiges und ein schmetterlingsförmiges Isomer der Modellsysteme **I–III** durchgeführt (Abb. 3). Wir konnten zeigen, daß beide Faktoren die relativen Energien der Isomere beeinflussen. So ist die Leiterstruktur **Ia**, in der das Sauerstoffatom einen Methylsubstituenten trägt und keines der beiden Lithiumzentren an einen Liganden gebunden ist, um 7.1 kcal mol⁻¹ stabiler als die schmetterlingsförmige Struktur **Ib**. Durch die Koordination von Diaminoethan an zwei Lithiumzentren wird die Situation umgekehrt: **IIa** ist um 3.4 kcal mol⁻¹ weniger stabil als **IIb**. Es fällt auf, daß die Struktur **IIc** sogar um 2.1 kcal mol⁻¹ stabiler ist als **IIb**. Diese Struktur wird am besten als ein aus einem vier- und einem sechsgliedrigen Ring bestehender Bicyclus beschrieben. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß durch TMEDA solvatisiertes, tetrameres LiCl eine ähnliche Struktur aufweist^[8]. Ersetzt man schließlich die Methoxygruppen durch Acetaldehyd-Enolatreste, so ergibt sich folgendes: **IIIc** ist um 2.8 kcal mol⁻¹ stabiler als **IIIb** und um 7.9 kcal mol⁻¹ stabiler als **IIIa**.

Es zeigt sich, daß bei allen Modellen (außer den beiden einfachsten **Ia** und **Ib**) die Leiterform eindeutig ungünstiger ist. Da nicht klar war, warum die PM3-Rechnung eine geringere Energie für die bicyclische Struktur ergibt, wurden Einzelpunkt-ab-initio-Rechnungen^[11] für **Ia**, **Ib**, **IIa**, **IIb** und **IIc** auf dem HF/LANL2DZ-Niveau^[12] mit den PM3-Geometrien durchge-

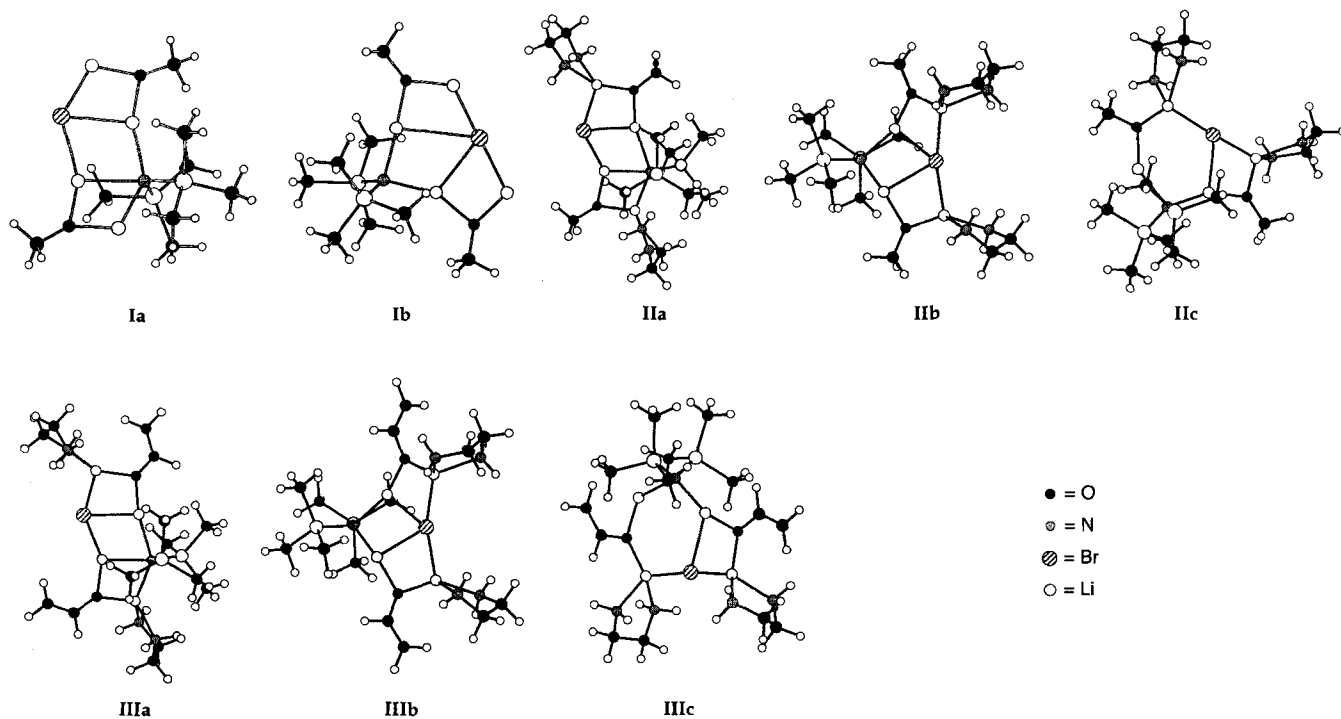
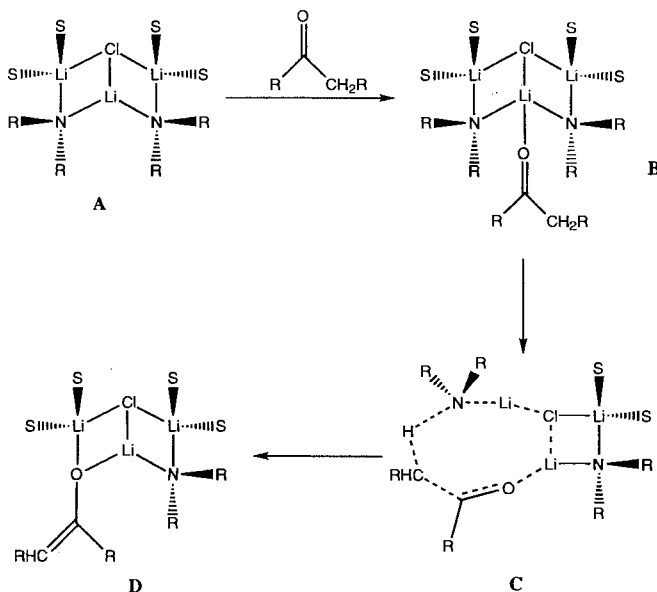


Abb. 3. Mit PM3-Rechnungen optimierte Strukturen von **I–III**. Berechnete Bildungsenergien [kcal mol⁻¹]: **Ia** – 361.8, **Ib** – 354.7, **IIa** – 411.2, **IIb** – 414.6, **IIc** – 416.7, **IIIa** – 377.8, **IIIb** – 382.9, **IIIc** – 385.7. Auf HF/LANL2DZ-Niveau berechnete Energien [Hartree]: **Ia** – 571.62484, **Ib** – 571.63637, **IIa** – 950.12458, **IIb** – 950.15169, **IIc** – 950.12620.

führt. Auf diesem Niveau ist **1b** um 7.2 kcal mol⁻¹ günstiger als **1a**. **1b** ist um 16.0 und 17.0 kcal mol⁻¹ energetisch günstiger als **1c** bzw. **1a**. Die große Diskrepanz der aus PM3- und ab-initio-Rechnungen erhaltenen relativen Stabilitäten der schmetterlingsförmigen Strukturen läßt sich eventuell auf die minimalen Basissätze in PM3 zurückführen. Diese sind nicht flexibel genug, um die Bindungsverhältnisse des vierfach koordinierten Bromzentrums in **1b** und **1b** adäquat zu beschreiben. Deshalb sind die schmetterlingsförmigen Strukturen auf dem höchsten Theorieniveau stabiler als andere denkbare Strukturen.

Ausschlaggebend für die Stabilität der Schmetterlingsstruktur relativ zur Leiterform ist die Natur des Amido-Stickstoffatoms. Wir konnten bereits zeigen, daß Hexamethyldisilazid-Ionen **1** ok? in Folge des Zusammenwirkens elektronischer und sterischer Faktoren schlecht μ^3 -verbrückend wirken^[13]. Deshalb bindet das zweite Lithiumenolat bevorzugt an das Bromid-Ion, so daß das Amidstickstoffatom vierfach koordiniert bleibt.

Vor kurzem wurde von uns die Theorie aufgestellt, Komplexe wie **1** könnten an Enolisierungen beteiligt sein und deren Selektivität beeinflussen (Schema 1)^[14]. **1** ähnelt Komplex **D** in Schema 1 sehr stark, was diese Hypothese stützt (zu **A** analog gebau-



Schema 1. Postulierter Mechanismus von Enolisierungen in Gegenwart von Lithiumkomplexen. Näheres siehe Text.

te Verbindungen sind bekannt, und ab-initio-Rechnungen ergaben, daß der Übergangszustand **C** aus energetischer Sicht existenzfähig ist). Interessanterweise führt die Enolisierung von 3-Pentanon in Anwesenheit von 0.3 bis 0.4 Äquivalenten LiCl pro Äquivalent Lithiumamid zu einer optimalen *E/Z*-Selektivität^[14]. Dieses Verhältnis stimmt mit der Struktur von **1** überein. Darüber hinaus belegt Komplex **1** die wichtige Tatsache, daß Lithiummassoziate mit dreierlei Anionen stabile Verbindungen sind.

Experimentelles

Zu einer gekühlten Lösung (ca. 0 °C; Argon-Atmosphäre) aus *n*BuBr (2 mmol), Hexamethyldisilazan (4 mmol) und TMEDA (4 mmol) in 2 mL Pentan wurde *n*BuLi (6 mmol; 2 M in Pentan) gegeben. Diese Mischung wurde 5 min gerührt und danach Pinacolon (2 mmol) im Lauf einer Minute zugefügt. Die trübe Lösung wurde auf 20 °C erwärmt und das Volumen unter vermindertem Druck auf die

Hälfte reduziert. Nach gelindem Erhitzen wurde die klare und farblose Lösung bei -20 °C gelagert. Einige Wochen später hatte sich eine kleine Menge an kristallinem **1** abgesetzt. Die Ausbeuten an diesen Kristallen variierten zwar in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen, sie waren jedoch reproduzierbar und nicht unerheblich.

Eingegangen am 30. Oktober 1995 [Z 8511]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Enolisierungen • Lithiumverbindungen • Stereoselektivität

- [1] a) P. G. Williard, Q. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3380; b) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227; c) L. M. Jackman, B. C. Lange, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2737; d) G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277; e) D. Seebach, *ibid.* **1988**, *100*, 1685 bzw. **1988**, *27*, 1624; f) S. C. Ball, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, R. P. Davies, A. J. Edwards, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, R. Snaith, *ibid.* **1995**, *107*, 1002 bzw. **1995**, *34*, 921; g) B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**.
- [2] Übersicht zur Lithium-Strukturchemie siehe: a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501; b) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. in Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47; c) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167.
- [3] a) A. Loupy, B. Tchoubar, *Salt effects in Organic and Organometallic Chemistry*, VCH, New York, **1991**, Kap. 4 und 5, zit. Lit.; b) C. H. Heathcock in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, **1984**; c) E. Juaristi, A. K. Beck, J. Hansen, T. Matt, T. Mukhopadhyay, M. Simson, D. Seebach, *Synthesis* **1993**, 1271; d) D. Seebach, A. K. Beck, A. Studer in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 7 (Hrsg.: B. Ernst, C. Leumann), VCH, Weinheim, **1995**, S. 1.
- [4] K. W. Henderson, A. E. Dorigo, P. G. Williard, P. R. Bernstein, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, im Druck.
- [5] Kristalldaten für **1**: C₁₅H₃₆Br_{0.5}Li₂N₂S₂O₅Si₁₁, monoklin, C2/c, *a* = 27.431(2), *b* = 11.8250(10), *c* = 17.649(3) Å, β = 127.79°, *V* = 4524(9) Å³, ρ_{ber} = 1.026 g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}}$ = 50°, *Z* = 8, MoK α -Strahlung, λ = 0.71073 Å, 0-2 θ -Messung, *T* = 195 K, 4641 gemessene Reflexe, 3937 unabhängige Reflexe, Verfeinerung auf der Basis von 3937 Reflexen, keine σ -Grenzen, keine Absorptionskorrekturen, Lp-Korrekturen, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, 204 Parameter, H-Atome wurden in idealisierten Positionen verfeinert, *R* = 0.0545, *wR* = 0.1279, Vollmatrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung gegen *F*² unter Verwendung von SHELXL-93, größter positiver und größter negativer Differenzpeak 0.317 und -0.392 e Å⁻³. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-33 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] a) K. W. Henderson, P. G. Williard, P. R. Bernstein, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1117; b) W. Clegg, K. W. Henderson, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 769.
- [7] a) M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, J. L. Atwood, R. D. Rodgers, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 302; b) D. M. Anderson, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 157; c) J. A. Brandy, A. Berry, M. L. H. Green, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1462; d) R. A. Forder, K. Prout, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2318.
- [8] D. Hoffman, A. Dorigo, P. von R. Schleyer, H. Reif, D. Stalke, G. M. Sheldrick, E. Weiss, M. Geissler, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 262.
- [9] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5320.
- [10] Semiempirische Rechnungen wurden mit dem MOPAC-Programmpaket durchgeführt: J. J. P. Stewart, *MOPAC*, Version 6.00. PM3-Parametrisierung von Li siehe: E. Anders, R. Koch, P. Freunsch, *J. Comp. Chem.* **1993**, *14*, 1301.
- [11] *Gaussian 94* (Revision B.3): M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. W. M. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanyakara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [12] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *ibid.* **1985**, *82*, 284.
- [13] K. W. Henderson, A. E. Dorigo, P. G. Williard, P. von R. Schleyer, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [14] P. L. Hall, J. H. Gilchrist, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9571.