

- [13] W. Uhl, U. Schütz, W. Kaim, E. Waldhör, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 79.  
 [14] Die Absenkung des  $g$ -Faktors von 2.0023 (freies Elektron) auf 1.9947, die auch im Falle freier Radikale  $R_3E^\cdot$  ( $E$  = Elemente der 14. Gruppe) gefunden wird, [15] ist auf eng benachbarte angeregte Zustände mit nicht-verschwindendem Bahnmoment und auf die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Ga zurückzuführen.  
 [15] H. Fischer in *Free Radicals, Vol. II* (Hrsg.: J. K. Kochi), Wiley, New York, 1973, S. 452.  
 [16] N. Wiberg, K. Schurz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 145.

## Lithiierung eines einfachen Amins mit $n$ -Butyllithium in großem Überschuß: überraschende Bildung von $(Ph_2NLi) \cdot [Ph(C_6H_4Li)NLi]_2 \cdot (nBuLi)_2 \cdot (Et_2O)_4$ \*\*

Robert P. Davies, Paul R. Raithby und Ronald Snaith\*

Lithierungen gehören zu den wichtigsten Reaktionen in organischen Synthesen.<sup>[1]</sup> Eigenschaften und Strukturen zahlreicher Lithierungsreagentien  $RLi$ , meist Alkylolithiumverbindungen und besonders Lithiumamide, wurden in den vergangenen 20 Jahren ausführlich untersucht.<sup>[2]</sup> Daher rückten bei jüngeren Arbeiten meist Untersuchungen über den Mechanismus der Lithierung in den Vordergrund. So wurde festgestellt, daß die Reaktion zwischen  $RLi$  und einer organischen Verbindung vom Typ  $R'H$ , wobei  $R'$  eine funktionelle Gruppe wie  $C=O$  oder  $P=O$  ist, möglicherweise durch eine Komplexbildung der beiden Reaktanten eingeleitet wird.<sup>[2d, 3]</sup> Andere Untersuchungen konzentrierten sich mehr auf den möglichen Folgeschritt. Hervorzuheben sind Reaktionen zwischen  $RLi$  und sekundären Aminen  $R'_2NH$  im stöchiometrischen Verhältnis 1:2, bei denen zunächst Lithiumamid · Amin-Komplexe  $(R'_2NLi \cdot HNR'_2)_n$  gebildet werden, bei denen das ursprüngliche Amin zur Hälfte lithiiert wurde, während die andere Hälfte mit dem gebildeten Lithiumamid komplexiert vorliegt und ebenfalls lithiiert werden kann.<sup>[4]</sup> Wir untersuchten nun den umgekehrten Fall und berichten, was passiert, wenn ein sekundäres Amin  $R'_2NH$  mit einem Lithierungsreagens  $RLi$  im Überschuß umgesetzt wird. Wir wählten ein einfaches Modellsystem,  $nBuLi + Ph_2NH$ . Außerdem setzten wir anfangs die Organolithiumverbindung in großem Überschuß ein: sechs anstelle von zwei Äquivalenten  $nBuLi$  ( $6nBuLi:1Ph_2NH$ ). Das Produkt, das zu unserer Überraschung bei dieser Reaktion in Cyclohexan/Diethylether noch dazu in hohen Ausbeuten entstand, wurde als **1** identifiziert.



Bei Zugabe von  $nBuLi$  in sechsfachem Überschuß zu einer Lösung von  $Ph_2NH$  in Cyclohexan bei Raumtemperatur entstand augenblicklich ein weißer Niederschlag. Dieser Feststoff löste sich unter leichtem Erwärmen in Diethylether, und es konnten aus dieser Lösung Kristalle von **1** in ca. 20% Ausbeute

gewonnen werden. Durch längeres Stehenlassen der Lösung bei tiefer Temperatur konnten weitere Kristalle erhalten und die Ausbeute auf über 50% gesteigert werden. Im Zuge der schrittweisen Identifizierung des Produktes wiederholten wir die Reaktion mit einem exakten stöchiometrischen Verhältnis von  $3Ph_2NH:7nBuLi$  und erhielten **1** in einer Ausbeute von ca. 75% (siehe Experimentelles). Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung war sehr komplex, besonders im Bereich der Arenprotonen, jedoch war das Vorhandensein von  $Et_2O$ -Liganden und  $n$ -Butyl-Gruppen eindeutig zu erkennen. Die exakte Struktur von **1** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.<sup>[5]</sup>

Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 1 gezeigt. Der  $R$ -Faktor ist relativ hoch, zum einen wegen der Fehlordnung der

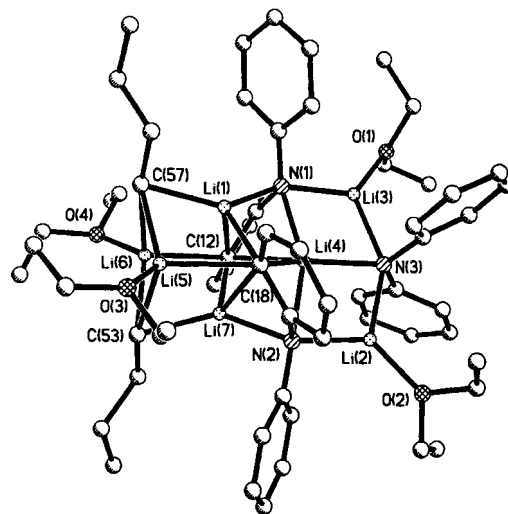


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die Fehlordnung der  $n$ -Butyl- und Ethylgruppen nicht gezeigt.

peripheren Ligandengruppen, zum anderen, weil bei tiefen Temperaturen ein Phasenübergang stattfindet und die Messung bei 193 K anstatt bei der sonst üblichen Temperatur von 153 K durchgeführt werden muß. Dies schränkt zwar die exakte Bestimmung von Bindungslängen ein, die wesentlichen Strukturmerkmale sind aber eindeutig feststellbar. Demnach setzt sich die Struktur aus drei miteinander verbundenen Komponenten zusammen: 1) Auf der linken Seite befindet sich eine dimere Einheit  $(nBuLi \cdot OEt_2)_2$  mit einem Ring aus  $C(53)Li(5)-C(57)Li(6)$ , 2) auf der rechten Seite ein Diphenylamid-Monoanion, dessen zentrales Stickstoffatom  $[N(3)]$  formal mit  $Li(4)$  assoziiert ist und 3) eine Einheit in der Mitte bestehend aus zwei zweifach lithiierten Amiden vom Typ  $Ph(C_6H_4Li)NLi$ . Ihre Entstehung läßt sich dadurch erklären, daß die  $Ph_2NH$ -Moleküle zunächst am Stickstoffatom  $[N(1)]$  durch  $Li(3)$  und  $N(2)$  durch  $Li(2)]$  und zusätzlich an einem der *ortho*-CH-Ringatome  $[C(18)]$  durch  $Li(1)$  und  $C(12)$  durch  $Li(7)]$  lithiiert wurden.

Die Bindungsverhältnisse innerhalb dieser drei Komponenten sind klar. In 1) beträgt die Bindungslänge zwischen dem Butyl- $\alpha$ -C- und dem Li-Atom des gefalteten  $C_2Li_2$ -Ringes im Mittel 2.268 Å, und ähnelt damit in etwa den entsprechenden Abständen im Edukt  $(nBuLi)_6$  [gemittelte C-Li-Abstände von 2.159 und 2.270 Å]<sup>[6a]</sup> und im dimeren Komplex  $(nBuLi \cdot TMEDA)_2$  [zwischen 2.215(11) und 2.227(9) Å].<sup>[6b]</sup> In 2) liegt die  $N(3)-Li(4)$ -Bindungslänge mit 2.131(13) Å im Standardbereich für Lithiumamidstrukturen.<sup>[2c, d]</sup> Ähnliches gilt für die N-Li-Abstände der zentralen Einheit 3) mit Bindungslängen von 1.994(14) Å für  $N(1)-Li(3)$  und 1.99(2) Å für  $N(2)-Li(2)$ .

[\*] Dr. R. Snaith, R. P. Davies, Dr. P. R. Raithby  
 Department of Chemistry, University of Cambridge  
 Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
 Telefax: Int. +1223/336632  
 E-mail: cmc1006@cam.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom UK Engineering and Physical Sciences Research Council (R. P. D.) und von der Royal Society (Tiefteperatur-Röntgen-diffraktometer, P. R. R.) unterstützt.

Die  $\text{Li}^+$ -Ionen dieser zentralen Einheit sind formal an C-Atome gebunden mit kurzen Abständen zu je einem *ortho*-C-Atom desselben Dianions [Li(1)-C(18) 2.187(12), Li(7)-C(12) 2.193(13) Å] und längeren Abständen [Li(1)-C(12) 2.530(14), Li(7)-C(18) 2.506(13) Å] zum *ortho*-C-Atom des anderen Dianions. So wird ein gefalteter  $\text{C}_2\text{Li}_2$ -Ring, Li(1)C(18)Li(7)C(12), gebildet. Schließlich haben diese beiden  $\text{Li}^+$ -Ionen noch Kontakte zu jeweils einem N-Atom [Li(1)-N(1) 2.051(13), Li(7)-N(2) 2.031(12) Å].

Interessanter ist die Anordnung der drei Einheiten zueinander. Der  $(n\text{BuLi} \cdot \text{OEt}_2)_2$ -Ring ist mit der zentralen, zweifach lithiierten Einheit durch vier C-Li-Kontakte verbunden: zwei von den Butyl- $\alpha$ -C-Atomen ausgehend zu den  $\text{Li}^+$ -Ionen an den *ortho*-C-Atomen [C(57)-Li(1) 2.15(2), C(53)-Li(7) 2.166(14) Å] und zwei weitere Kontakte in umgekehrter Richtung von den *ortho*-C-Atomen zu den  $\text{Li}^+$ -Ionen des  $(n\text{BuLi})_2$ -Ringes [C(12)-Li(6) 2.370(14), C(18)-Li(5) 2.42(2) Å]. Die Bindungsverhältnisse zwischen der zentralen, zweifach lithiierten Einheit und der  $\text{Ph}_2\text{N}(3)\text{Li}(4)$ -Einheit sind komplizierter. Die am Stickstoffatom gebundenen  $\text{Li}^+$ -Ionen der zentralen Einheit binden an N(3) [Li(2)-N(3) 2.095(14), Li(3)-N(3) 2.106(14) Å]. Außerdem ist Li(4) an die Stickstoffatome der zentralen, zweifach lithiierten Einheiten [Li(4)-N(1) 2.087(12), Li(4)-N(2) 2.1120(12) Å] und zusätzlich an die lithiierten *ortho*-C-Atome dieser Einheiten [Li(4)-C(12) 2.465(13), Li(4)-C(18) 2.367(13) Å] gebunden. Insgesamt ist Li(4) also fünffach koordiniert, während die übrigen Kationen in **1** entweder vierfach [Li(1), (7); Li(5), (6)] oder dreifach [Li(2), (3)] koordiniert vorliegen.

Abgesehen von seinen ungewöhnlichen Strukturmerkmalen ist **1** auch sonst in vielerlei Hinsicht ein überraschendes Syntheseprodukt. Was den Einbau von  $n\text{BuLi}$  betrifft, so sind einige andere Verbindungen bekannt, bei denen Komplexe aus den lithiierten (d.h. relativ polarisierten) Molekülen und den ursprünglichen Lithierungsreagentien gebildet werden. So reagiert  $n\text{BuLi}$  in einer 1:1-Reaktion mit 1,3-( $\text{Me}_2\text{NCH}_2$ )<sub>2</sub>-2,4,6- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}$  (= RH) zu  $(\text{RLi})_2 \cdot (n\text{BuLi})_2$ <sup>[7a]</sup>, in einer ähnlichen Reaktion mit 2,4,6- $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}$  (= Mes\*Br) werden jedoch  $(\text{Mes}^*\text{Li})_2 \cdot (n\text{BuLi})_2$  und  $(\text{Mes}^*\text{Li})_2 \cdot (n\text{BuLi})_2 \cdot \text{Mes}^*\text{Br}$  gebildet.<sup>[7b]</sup> Bei diesen Reaktionsprodukten kann man aber argumentieren, daß sie aufgrund des langsamen Reagierens der organischen Moleküle mit  $n\text{BuLi}$ , das nicht im Überschuß vorliegt, gleichsam als stabile Intermediate anzusehen sind, die zusammen mit „freiem“  $n\text{BuLi}$  die verbleibenden organischen Moleküle nach und nach lithiierten können. Bei **1** trifft dies aber nicht zu, denn es wird sehr schnell und in hohen Ausbeuten auch unter Einsatz von  $n\text{BuLi}$  in hohem Überschuß gebildet. In dieser Hinsicht besteht daher eher eine Analogie zu der Reaktion zwischen  $\text{PhCH}_2\text{CN}$  in  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin (TMEDA) mit zwei Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA)<sup>[8]</sup>, wobei ein „QUADAC“ (QUasi DiAnion Complex),  $\text{PhCHCNLi} \cdot \text{LDA} \cdot 2\text{TMEDA}$ , gebildet wird.<sup>[8,9]</sup> Man hat speziell nach solchen Spezies gesucht, um zu erklären, warum sich zwar Disubstitutionsprodukte nach „zweifacher“ Lithierung eines organischen Moleküls und anschließender Reaktion mit Elektrophilen  $\text{E}^+$  bilden, die postulierten zweifach lithiierten Spezies jedoch nur schwer isoliert werden konnten. Ein QUADAC kann hingegen nach einem anderen Mechanismus reagieren: Erst erfolgt die Umsetzung mit einem Äquivalent  $\text{E}^+$ , dann eine interne Lithierung und zum Schluß die Substitution durch ein weiteres Äquivalent  $\text{E}^+$ . Wiederum liegt der Fall bei **1** anders: **1** ist kein QUADAC, da zwei der drei  $\text{Ph}_2\text{NH}$ -Moleküle zweifach lithiiert wurden und sich das im Überschuß eingesetzte Lithierungsreagens ( $n\text{BuLi}$ ) in der gebildeten Struktur nicht direkt neben den monolithiierten  $\text{Ph}_2\text{NH}$ -Einheiten befindet, sondern von diesen durch die zweifach lithiierten Amide

getrennt ist. Diese Anordnung der drei Komponenten kann zwar erklären, warum  $\text{Ph}_2\text{NLi}$  nicht zweifach lithiiert wird, warum aber eine solche Struktur gebildet wird, ist trotzdem nicht ersichtlich. Festzustellen bleibt, daß **1** ein besonders begünstigtes Produkt ist, das sogar entsteht, wenn drei Äquivalente  $\text{Ph}_2\text{NH}$  mit mehr als 19 Äquivalenten  $n\text{BuLi}$  umgesetzt werden (5 mmol:32 mmol).

Das wirklich Überraschende an unserer Untersuchung ist die Tatsache, daß die Reaktion von  $n\text{BuLi}$  im Überschuß mit  $\text{Ph}_2\text{NH}$  zu einer zweifachen Lithierung eines Teils der Gesamtmenge an Amin führt. Wie eingangs erläutert, führt der umgekehrte Ansatz (Reaktion eines Lithierungsreagens mit Amin im Überschuß zu Lithiumamid · Amin-Komplexen, wie  $\text{Ph}(2\text{-Pyr})\text{NLi} \cdot \text{HMPA} \cdot \text{HN}(2\text{-Pyr})\text{Ph}$ <sup>[4a]</sup> (2-Pyr = 2-Pyridyl, HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriamid) und  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})\text{Li} \cdot \text{HNC}_5\text{H}_9$ <sup>[4b]</sup> (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH = Piperidin))<sup>[4b]</sup> Wir hatten erwartet, daß bei unseren Umsetzungen eine Monolithiumamid ·  $n\text{BuLi}$ -Spezies entsteht. Vor diesem Hintergrund hatten wir  $\text{Ph}_2\text{NH}$  als Amin gewählt, da es keine weiteren funktionellen oder „dirigierenden“ Gruppen trägt und nur am Stickstoffatom lithiiert werden sollte. Trotzdem wurden ungefähr zwei Drittel der  $\text{Ph}_2\text{NH}$ -Moleküle in **1** zweifach lithiiert – warum nicht alle, bleibt ungeklärt. Außerdem entsteht das Produkt schnell, bei Raumtemperatur und in hohen Ausbeuten. Letztere Beobachtungen sind vor allem wichtig für den Synthesechemiker, da bei Umsetzungen von organischen Verbindungen mit Lithierungsreagentien im Molverhältnis von 1:1 oder 1:2 üblicherweise das Lithierungsreagens in leichtem Überschuß eingesetzt wird.<sup>[1]</sup>

All diese Ergebnisse werfen Fragen nach dem wirklichen Reaktionsmechanismus von Mehrfachlithierungen auf: Was lithiiert was? Weiterhin könnten bei anderen Reaktionen mit Lithierungsmitteln in großem Überschuß neue interessante Polylithium-Aggregate synthetisiert werden. Wir arbeiten weiter an diesen Fragen.

### Experimentelles

Synthese von **1**: Bei den ersten Versuchen wurde eine Lösung von Diphenylamin (0.85 g, 5 mmol) in Cyclohexan (8 mL) mit  $n$ -Butyllithium in großem Überschuß (20 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan, 32 mmol) bei Raumtemperatur umgesetzt. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag, der sich nach Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL) unter leichtem Erwärmen wieder löste. Nach Entfernen von ca. 50 % des Lösungsmittels und nach 2 d Aufbewahren bei 5 °C bildeten sich farblose, kubische Kristalle von **1**. Ausbeute der ersten Fällung: 0.33 g, 21 %. Bei längerem Stehenlassen bei dieser Temperatur bildeten sich weitere Kristalle, wobei die Gesamtausbeute nach 4 d auf 52 % stieg. Bei einer Wiederholung der Reaktion wurden 5 mmol  $\text{Ph}_2\text{NH}$  und 11.7 mmol  $n\text{BuLi}$  (3:7) eingesetzt, und **1** wurde in 75 % Ausbeute erhalten. Schmp. > 300 °C; befriedigende Elementaranalyse (C, H, N, Li) für  $\text{C}_{60}\text{H}_{86}\text{Li}_7\text{N}_3\text{O}_4$ ; <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250 MHz, 25 °C):  $\delta$  = -0.55 (m, br, 4H,  $\text{RCH}_2\text{Li}$ ), 0.3–1.9 (m, br, 14H, BuLi), 0.72 (t, 24H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 2.90 (q, 16H,  $\text{Et}_2\text{O}$ ), 6.75 und 7.21 (m, 28H, Ar-H).

Eingegangen am 2. Dezember 1996 [Z 9839]

**Stichworte:** Amide · Festkörperstrukturen · Lithierung · Lithium · Reaktionsmechanismen

- [1] a) B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, New York, 1988; b) M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 15, Wiley-Interscience, New York, 1990; c) L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Springer, Berlin, 1990; d) P. G. Williard in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, 1991; e) C. M. Thompson, *Dianion Chemistry in Organic Synthesis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1994.
- [2] a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 1985, 24, 353–451; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* 1988, 100, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1624–1654; c) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* 1991, 20, 167–209; d) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* 1991, 37, 47–142; e) E. Weiss, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1501–1523; f) *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A. M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, 1995.

