

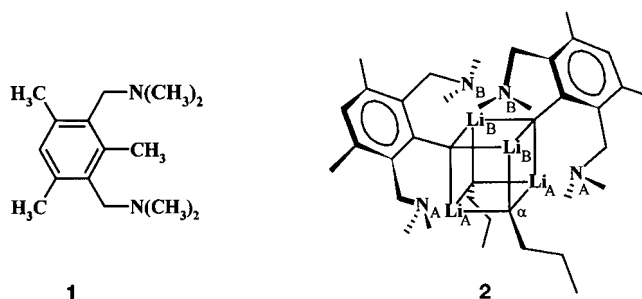
Nachweis skalarer ${}^6\text{Li}$, ${}^{15}\text{N}$ -Kopplungen über koordinative Li-N-Bindungen**

Dietmar Hüls, Harald Günther,* Gerard van Koten, Peter Wijkens und Johann T. B. H. Jastrzebski

Professor Reiner Radeglia zum 60. Geburtstag gewidmet

Skalare NMR-Spin-Spin-Kopplungskonstanten geben als charakteristische Strukturparameter über Bindungsverhältnisse und Nachbarschaftsbeziehungen in Molekülen Auskunft und spielen auch bei der Strukturaufklärung von Organolithiumverbindungen eine wichtige Rolle.^[1] So sind die ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$ - und die ${}^6\text{Li}$, ${}^{15}\text{N}$ -Kopplungen als Indikatoren der Aggregatgröße von Bedeutung, da ihr Betrag vom Aggregationsgrad der metallierten Spezies abhängt.^[1,2] Ein typisches Phänomen der Organolithiumchemie ist die Stabilisierung der Organometallcluster durch Koordination mit Donorliganden wie Ethern oder Aminen.^[3] Besonders *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wird hier vielfach angewendet. Solche Liganden lassen sich NMR-spektroskopisch oft durch Signalintegration oder heteronucleare Kern-Overhauser (HOESY)-Experimente^[4] nachweisen. Skalare Kopplungen zwischen Lithium- und Ligandenatomen werden jedoch in der Regel nicht beobachtet. Eine Ausnahme sind skalare ${}^6\text{Li}$, ${}^{15}\text{N}$ -Kopplungen über Li-N-Chelatbindungen in einem chiralen zweizähligen Lithiumamid,^[5a] bei Lithiumbis(trimethylsilyl)amid^[5b] und in 2-(Dimethylaminomethyl)phenyllithium^[6] sowie die ${}^7\text{Li}$, ${}^{31}\text{P}$ -Wechselwirkung in Komplexen zwischen Lithiumkationen und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA).^[7]

Wir berichten hier über den Nachweis von ${}^6\text{Li}$, ${}^{15}\text{N}$ -Kopplungen über koordinative Li-N-Bindungen in einem 2:2-Benzyl/Butyllithium-Aggregat. Bei der Umsetzung von 1,3-Bis(dimethylaminomethyl)-2,4,6-trimethylbenzol **1** mit *n*BuLi im Molverhältnis 1:1 entsteht das gemischte Aggregat **2**.^[8]



Nach dessen Kristallstrukturanalyse sind die Li-N-Abstände mit 212.3(6) pm ($\text{Li}_A\text{-N}_A$) und 204.5(7) pm ($\text{Li}_B\text{-N}_B$) recht kurz.^[8] Die gründliche NMR-Untersuchung von $[\text{Li}]$ -**2**^[9] bestätigt die tetramere Struktur auch für die Lösung. So treten bei 231 K – hier ist sowohl der Inter- als auch der Intra-

Aggregat-Austausch auf der NMR-Zeitskala eingefroren – zwei ${}^6\text{Li}$ -Resonanzen bei $\delta = 0.68$ und 0.77 auf (bezogen auf 0.1M LiBr in THF als externer Standard, Abb. 1a), deren skalare ${}^6\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$ -Kopplung einem ${}^6\text{Li}$, ${}^6\text{Li}$ -INADEQUATE-Experiment^[10] zufolge 0.1 Hz beträgt. Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird nur das C_α -Signal durch skalare ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$ -Kopplung aufgespalten. Wie auch bei den meisten anderen Benzyl-lithiumverbindungen ist die ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$ -Kopplung zum benzyllischen Kohlenstoffkern nicht aufgelöst.^[11]

Die im folgenden wichtige Zuordnung der ${}^6\text{Li}$ -Resonanzen gelingt über die unterschiedliche Intensität der ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}_\alpha$ -Korrelationssignale im 2D- ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$ -HMOC-Experiment^[12] und der ${}^{13}\text{C}$ -Satelliten im 1D- ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$ -HMOC-Spektrum^[1b] (Abb. 1b): In beiden Fällen ist das Hochfeld- ${}^6\text{Li}$ -Signal

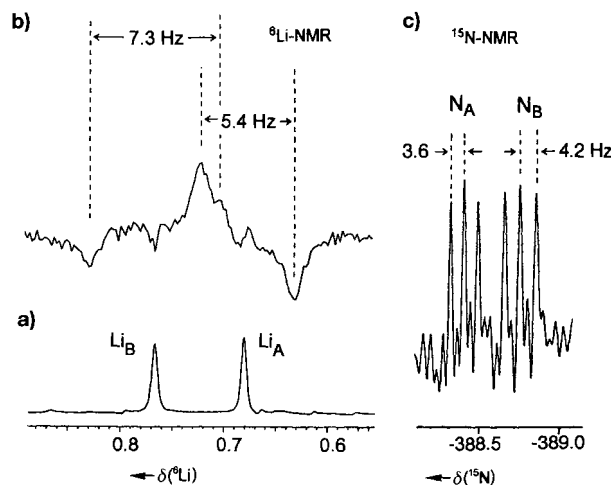


Abb. 1. a) 1D- ${}^6\text{Li}$ -Spektrum (58.88 MHz) von $[\text{Li}]$ -**2**; δ -Skala bezogen auf 0.1M LiBr in THF. b) 2D- ${}^6\text{Li}$, ${}^{13}\text{C}$ -HMOC-Experiment (58.88/100.13 MHz) von $[\text{Li}]$ -**2** (0.24 M in $[\text{D}_8]$ Toluol); 230 K; $1/2J = 68.5$ ms, Sweepweite 35.3 Hz, Relaxationsintervall 1 s; Zahl der Experimente 4 K; Meßzeit 5.3 h. c) ${}^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (40.54 MHz) von $[\text{Li}]$ -**2** mit natürlichem ${}^{15}\text{N}$ -Gehalt (0.36 %); Sweepweite 6.67 kHz; Zahl der Experimente 16 K; Relaxationsintervall 2 s; δ -Skala bezogen auf $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$; Meßzeit 11.3 h. Alle Spektren wurden auf einem Bruker-AMX-400-Gerät aufgenommen.

intensiver und kann deshalb den Kernen Li_A zugeordnet werden, die zwei Butylresten benachbart sind und damit einem Spinsystem mit dem doppelten ${}^{13}\text{C}$ -Gehalt angehören. Aus den Satellitenspektren sowie durch die Linienformanalyse des ${}^{13}\text{C}$ -Signals erhielten wir $J({}^6\text{Li}_A, {}^{13}\text{C}_\alpha) = 5.4$ Hz und $J({}^6\text{Li}_B, {}^{13}\text{C}_\alpha) = 7.3$ Hz. Zu unserer Überraschung beobachteten wir dann im ${}^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Li}]$ -**2** mit natürlichem ${}^{15}\text{N}$ -Gehalt (0.72 % für N_A und N_B aufgrund der C_2 -Symmetrie des Aggregats) für die beiden erwarteten ${}^{15}\text{N}$ -Resonanzen ($\delta = -388.4$ und -388.7 bezogen auf den externen Standard $\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2$) eine 1:1:1-Triplettaufspaltung (Abb. 1c). Die Kopplungen betragen 3.6 ($\text{Li}_A\text{-N}_A$) und 4.2 Hz ($\text{Li}_B\text{-N}_B$); durch die 1:1:1-Multiplizität sowie das zur Zuordnung der ${}^{15}\text{N}$ -Resonanzen durchgeführte 2D- ${}^6\text{Li}$, ${}^{15}\text{N}$ -HMOC-Experiment^[13] (Abb. 2) werden beide Aufspaltungen zweifelsfrei als ${}^6\text{Li}$, ${}^{15}\text{N}$ -Wechselwirkungen identifiziert. Die Zuordnung der beiden ${}^{15}\text{N}$ -Signale und damit auch der Kopplungen durch das 2D- ${}^6\text{Li}$, ${}^{15}\text{N}$ -HMOC-Experiment basiert auf der oben geschilderten ${}^6\text{Li}$ -Zuordnung.

Skalare Kopplungen der hier beschriebenen Art sind bisher fast ausschließlich bei Lithiumamiden festgestellt worden.^[14] Die hier beobachtete skalare Kopplung über eine koordinative

[*] Prof. Dr. H. Günther, Dipl.-Chem. D. Hüls
Organische Chemie II, Fachbereich 8 der Universität
D-57068 Siegen
Telefax: Int. + 271/740-2512

Prof. Dr. G. van Koten, P. Wijkens, Dr. J. T. B. H. Jastrzebski
Debye Institute, Department of Metal-Mediated Synthesis
Utrecht University
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
Telefax: Int. + 30/2523615

[**] NMR-Spektroskopie von Organolithium-Verbindungen, 21. Mitteilung. – 22. Mitteilung: B. Böhrer, H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8723–8724.

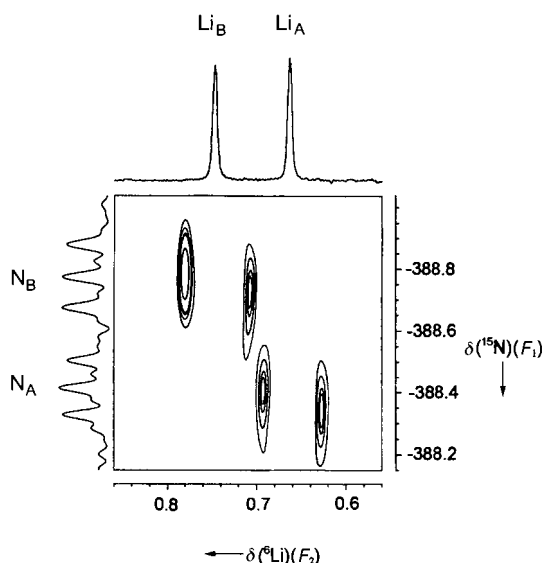


Abb. 2. 2D- ^6Li , ^{15}N -HMOC-Spektrum (55.88/40.54 MHz) von $[\text{Li}]\text{-2}$ (0.24 M in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) mit natürlichem ^{15}N -Gehalt (0.36 %); $1/2J = 129.9$ ms, Sweepweiten 65.9 Hz in F_1 (^{15}N) und 96 Hz in F_2 (^6Li); 12 t_1 -Experimente, 256 Datenpunkte in F_2 ; digitale Auflösung 5.49/0.38 (F_1/F_2), 768 Akkumulationen; Meßzeit 6.5 h [19].

tive Bindung führen wir deshalb auf die kurzen Li-N-Abstände im Festkörper zurück, die offensichtlich auch in Lösung erhalten bleiben. Bemerkenswerterweise korrelieren die Beträge der Kopplungen mit den Li-N-Abständen, und die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Abstände liegen in einem Bereich, der eher für Li-N-Bindungen in Lithiumamiden^[15] als für koordinative Bindungen von Aminliganden (212–230 pm^[15]) typisch ist. Eine Korrelation zwischen dem Abstand der koppelnden Kerne und dem Betrag der skalaren Wechselwirkung wurde auch bei einer ^{15}N , $^{107,109}\text{Ag}$ -Kopplung in zweizähligen Silber(I)-Komplexen mit Amin/Imin-Liganden festgestellt.^[16,17] Als mögliche Erklärung für diese ungewöhnliche Spin-Spin-Wechselwirkung bietet sich der Through-space-Mechanismus an, der für ^{19}F , ^{19}F - und ^1H , ^1H -Wechselwirkungen bei sterischer Kompression gut bekannt ist.^[18] Dynamische Prozesse könnten dafür verantwortlich sein, daß bei TMEDA-Liganden bisher keine ^6Li , ^{15}N -Kopplung festgestellt wurde.^[20]

Eingegangen am 6. Mai 1997 [Z 10414]

Stichwörter: Ligandeneffekte • Lithium • NMR-Spektroskopie

- [1] Übersichten: a) H. Günther in *Encyclopedia of NMR*, Vol. 5 (Hrsg.: D. M. Grant, R. K. Harris), Wiley, Chichester, **1996**, S. 2807–2828; b) in *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry* (Hrsg.: M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer), Wiley, Chichester, **1996**, S. 247–290; c) D. B. Collum, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 227–234; d) L. M. Jackman, J. Bortiatynski in *Advances in Carbanion Chemistry* (Hrsg.: V. Snieckus), Jai, Greenwich, CT, **1992**, S. 45–87; e) W. Bauer, P. von R. Schleyer in *Advances in Carbanion Chemistry* (Hrsg.: V. Snieckus), Jai, Greenwich, CT, **1992**, S. 89–175; f) R. D. Thomas in *Isotopes in the Physical and Biomedical Sciences* (Hrsg.: E. Buncl, J. R. Jones), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 367–410.
- [2] a) G. Fraenkel, M. Henrichs, J. M. Hewitt, B. M. Su, M. J. Geckle, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3345–3350; b) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053; c) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* **1983**, *66*, 308–337; d) W. Bauer, W. R. Winchester, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379; e) H. Günther, D. Moskau, D. Schmalz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1242–1250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1212–1220.
- [3] a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565–1587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501–1523; b) W. N. Setzler, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451.

- [4] Übersicht: W. Bauer in *Lithium Chemistry—A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sasse, P. von R. Schleyer), Wiley, Chichester, **1995**, S. 125–172.
- [5] a) D. Sato, H. Kawasaki, I. Shimada, Y. Arata, K. Okamura, T. Date, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 761–763; b) L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2217–2225, 3529–3530.
- [6] H. J. Reich, B. Ö. Gudmundsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6074–6075.
- [7] a) D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. J. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 79–80; b) H. J. Reich, D. P. Green, N. H. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3444–3445; c) H. J. Reich, J. P. Borst, R. J. Dykstra, D. P. Green, *ibid.* **1993**, *115*, 8728–8741.
- [8] P. Wijkens, E. M. van Koten, M. D. Janssen, J. T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 239–242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 219–222.
- [9] H. Günther, D. Hüls, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) O. Eppers, H. Günther, K.-D. Klein, A. Maercker, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1065–1067; b) O. Eppers, T. Fox, H. Günther, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 883–891; c) N. Chandrakumar, H.-E. Mons, D. Hüls, H. Günther, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 715–718; siehe auch Lit [1].
- [11] a) W. Zarges, M. Marsch, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 543–549; b) G. Fraenkel, K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10336–10344.
- [12] a) D. Moskau, F. Brauers, H. Günther, A. Maercker, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5532–5534; b) H.-J. Gais, J. Vollhardt, H. Günther, D. Moskau, H. J. Lindner, S. Braun, *ibid.* **1988**, *110*, 978–980.
- [13] J. H. Gilchrist, A. T. Harrison, D. J. Fuller, D. B. Collum, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 855–859; wir konnten das Experiment erstmals an einer Probe mit natürlicher ^{15}N -Häufigkeit durchführen.
- [14] K. B. Aubrecht, D. B. Collum, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8674, zit. Lit.; siehe auch Lit [1 c].
- [15] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142.
- [16] a) G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1003–1010; b) G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4269–4278; c) G. van Koten, *NATO ASI Ser., Ser. C* **1990**, *322*, 1–18.
- [17] Für die von Reich et al. beschriebenen Systeme [6] liegen bisher keine Kristallstrukturdaten vor; die angegebenen Kopplungen sind mit 2.5–2.7 Hz kleiner als in unserem Fall.
- [18] a) J. Hilton, L. H. Sutcliffe, *Prog. NMR. Spectrosc.* **1975**, *10*, 27–39; b) L. Ernst, K. Ibrum, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2010–2012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1881–1882.
- [19] Wir weisen daraufhin, daß die Software für AMX-Geräte der Firma Bruker einen Fehler enthält, der bei X,Y-Korrelationen mit Hilfe des dritten Frequenzkanals zu spiegerverkehrten 2D-Spektren und damit falschen Signalzuordnungen führen kann.
- [20] Anmerkung bei der Korrektur (21. Oktober 1997): Soeben wurde über den Nachweis einer ^6Li , ^{15}N -Kopplung (2 Hz) im $[(^6\text{Li})\text{BuLi}]_2(^{15}\text{N})\text{tmada}_2$ -Komplex ($[\text{D}_8]\text{Toluol}$, -110°C) berichtet: D. Waldmüller, B. J. Kotsatos, M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5479–5480.

Neuartige Alkin(carben)wolfram-Komplexe**

Rong-Zhi Ku, Der-Yi Chen, Gene-Hsiang Lee,
Shie-Ming Peng und Shih-Tzung Liu*

Seit der Entdeckung der Fischer-Carbenkomplexe^[1a] wurden zahlreiche Übergangsmetall-Carbenkomplexe synthetisiert.^[1b] Einige von diesen enthalten zusätzlich einen Alkinliganden.^[2,3] Solche Komplexe werden als wichtige Zwischenstufen der metallgesteuerten Alkinmetathese postuliert.^[2–4] Die grundlegenden Arbeiten von Dötz et al. belegen den großen Nutzen dieser Reaktion für die organische Synthese.^[4,5] Alle diese Carbenkomplexe enthalten dabei einen Carbonylliganden und das Übergangsmetall in einer niedrigen Oxidationsstufe. Wir beschreiben nun die Synthese und

[*] Prof. S.-T. Liu, R.-Z. Ku, D.-Y. Chen, G.-H. Lee, Prof. S.-M. Peng
Department of Chemistry, National Taiwan University
1, Roosevelt Road, Sec. 4, Taipei, Taiwan 106 (Taiwan)
Telefax: Int. + 8862/363-6359
E-mail: stliu@mail.ch.ntu.edu.tw

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science Council Taiwans (Nr. NSC86-2113-M002-21) gefördert. Wir danken Professor Gwo-Rong Her für Unterstützung bei der massenspektrometrischen Analyse der Polymere.