

- Chem.* **1995**, *60*, 5757; h) A. Graven, M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **1996**, 2372.
- [3] Reaktionen mit normalem Elektronenbedarf: a) M. Johannsen, S. Yao, K. A. Jørgensen, *Chem. Commun.* **1997**, 2169; b) S. Yao, M. Johannsen, H. Audrain, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8599; Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf: c) D. A. Evans, J. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4895; d) J. Thorhauge, M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2404.
- [4] a) K. Hattori, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3264; b) K. Hattori, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1749; c) K. Ishihara, M. Miyata, K. Hattori, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10520.
- [5] a) H. Ishitani, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7357; b) S. Kobayashi, S. Komiyama, H. Ishitani, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 979.
- [6] Siehe zum Beispiel: a) P. Herczegh, I. Kovács, L. Szilágyi, M. Zsély, F. Szaricskai, A. Berecibar, A. Olesker, G. Lukacs, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3133; b) R. Lock, H. Waldmann, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2753; c) P. N. Devine, M. Reilly, T. Oh, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5827; d) H. Waldmann, M. Braun, M. Dräger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1445; e) M. M. Midland, R. Koops, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1158; f) A. K. McFarlane, G. Thomas, A. Whiting, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 2803.
- [7] a) D. Ferraris, B. Young, T. Dudding, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4548; b) H. Nakamura, K. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4242; c) E. Hagiwara, A. Fujii, M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2474.
- [8] SMART, SAINT und XPREP: Programme zur Datensammlung und -integration mit dem Flächenzähler-Detektor, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), **1995**.
- [9] G. Casciaro, A. Altomare, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, D. Siligi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1996**, *52*, C50.
- [10] a) W. T. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, *ORFLS, Report ORNL-TM-305*, Oak Ridge National Laboratory, TN (USA), **1962**; b) A. Hazell, *KRYSTAL*, Kristallographie-Programmpaket, Aarhus University (Dänemark), **1995**.
- [11] D. Rogers, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1981**, *37*, 734.
- [12] M. N. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III, Report ORNL-6895*, Oak Ridge National Laboratory, TN (USA), **1996**.

Reaktion von Heterodimetallamiden mit molekularem Sauerstoff: kationische $(\text{NMNMg})_2$ -Ringe ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) mit zentralen anionischen Oxo- und Peroxogruppen**

Alan R. Kennedy, Robert E. Mulvey* und
René B. Rowlings

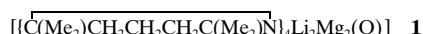
Seit den frühen 80er Jahren ist die Strukturchemie von Lithium- und Natriumamiden intensiv untersucht worden. Diese liegen hauptsächlich als $(\text{NM})_n$ -Ringe ($\text{M} = \text{Li}$ oder Na) vor, entweder in Form diskreter Moleküle oder in Form von aus Ringen gebildeten Leitern.^[1] Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) gehört einem Lehrbuch^[2] zufolge zur ersten

[*] Prof. R. E. Mulvey, Dr. A. R. Kennedy, R. B. Rowlings
Department of Pure and Applied Chemistry
University of Strathclyde
Glasgow, G1 1XL (Großbritannien)
Fax: (+44) 141-552-0876
E-mail: R.E.Mulvey@strath.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Science Research Council unterstützt.

Gruppe: Zweifach koordinierte Lithiumatome verbrücken Paare von Amidstickstoffatomen in einem tetrameren, oktaagonalen Ring. Heterometallamidsysteme, in denen Lithium oder Natrium mit einem zweiten Metall kombiniert werden, sind wesentlich weniger erforscht. Wir haben uns vor einiger Zeit der Synthese von Li-Mg- und Na-Mg-Amiden zugewandt.^[3] Diese kann man formal als Alkalimetallamidderivate ansehen, in denen ein Teil der M^+ -Ionen durch $\{\text{Mg}(\text{NR}_2)\}^+$ -Einheiten ersetzt wurde. Substitutionen dieser Art sollten modifizierte Strukturen und damit auch modifizierte Reaktivitäten bedingen. Daher ist es möglich, daß Heterodimetallsysteme dieser Art chemische Eigenschaften aufweisen, die sich von denen der Homometallamide unterscheiden. Die häufige Verwendung von Lithiumamidreagentien in der Synthesechemie schafft einen starken Anreiz, dieses interessante Thema zu verfolgen. Hier berichten wir darüber, wie man diese Heterodimetallverbindungen nutzen kann, um einen bemerkenswerten Beitrag zur Chemie zu leisten. So lassen sich oktagonale Mischmetall-Ringsysteme des Typs $(\text{N}-\text{M}-\text{N}-\text{Mg})_2$, die dem ursprünglichen LTMP sehr ähneln, aber im Zentrum Oxo- oder Peroxogruppen enthalten, auf einfache Weise herstellen. Die Zentralatome werden in die Molekülgerüste eingeführt, indem man die Reaktionslösungen absichtlich molekularem Sauerstoff aussetzt – eine Vorgehensweise, die in der Organometallchemie der s-Block-Metalle normalerweise undenkbar ist: Dort führt man Reaktionen in Sauerstoff-freier Inertgasatmosphäre durch, um hydrolytische und oxidative Zersetzung zu vermeiden.

Bei den Anfangsschritten der hier beschriebenen Verfahren verwenden wir zunächst noch eine Argonatmosphäre. Danach wird das Schlenk-Rohr geöffnet und an der Öffnung ein mit frischem CaCl_2 gefülltes Trockenrohr angebracht. So kann atmosphärischer Sauerstoff eindringen, aber keine Feuchtigkeit. Alternativ dazu kann man unmittelbar vor der Synthese trockenen, komprimierten Sauerstoff einige Minuten direkt durch das flüssige Amin leiten. Beide Methoden erwiesen sich bei der Synthese der Sauerstoff-haltigen Heterodimetallverbindung **1** als erfolgreich und reproduzierbar.



1 wird hergestellt, indem *n*-Butyllithium mit Dibutylmagnesium in einer Kohlenwasserstofflösung gemischt und dann genügend Amin zugefügt wird, um alle Butylgruppen in Butan zu überführen. Kristallstrukturanalysen^[4] zufolge sind die farblosen, nadelförmigen Einkristalle von **1** mit einigen Molekülen des gewöhnlichen LTMP verunreinigt, was vermutlich eine Folge davon ist, daß die beiden oktagonalen Ringsysteme eine ähnliche, aber nicht identische Molekülgestalt aufweisen (siehe unten). Vollständige Verfeinerungen an unterschiedlichen Kristallen ergaben, daß die relative Menge der Verunreinigung durch LTMP von 39 auf 7% verringert werden kann, wenn das bei der Reaktion verwendete Mg-Li-Verhältnis von 1:1 auf 2:1 erhöht wird. In Abbildung 1 ist die Struktur von **1** gezeigt. Das Sauerstoffatom im Zentrum ist quadratisch-planar umgeben und an alle vier Metallatome gebunden. Infolge gegenseitiger Austauschfehlordnung sind die beiden Li- und die beiden Mg-Positionen nicht unterscheidbar. Die dreifache Koordination der Metallatome wird

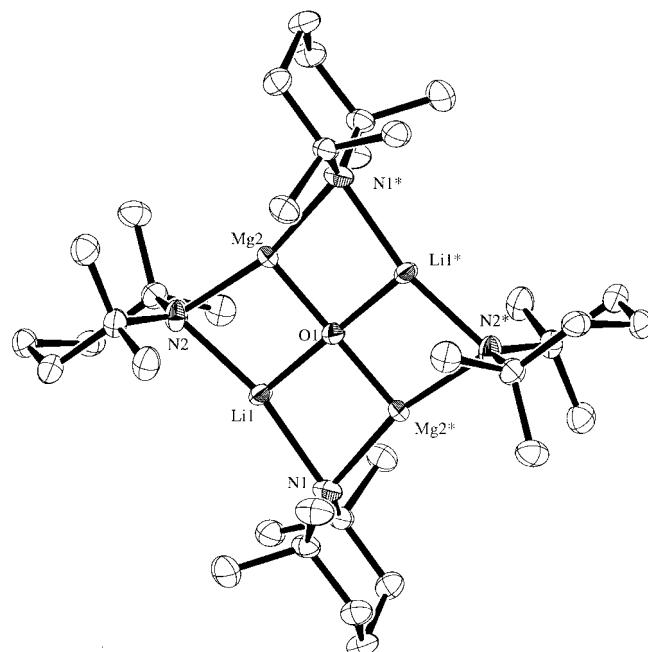
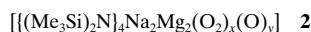


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (Wasserstoffatome und fehlgeordnete Atome nicht dargestellt).

durch zwei Amidstickstoffatome vervollständigt, die zu den Metallatomen eine Brücke bilden, so daß der achtgliedrige Ring entsteht. Obwohl die spezifischen Dimensionen der Struktur wegen der Fehlordnung nicht präzise beschrieben werden können, wird deutlich, daß der $(\text{N}_4\text{Li}_2\text{Mg}_2)$ -Ring sternförmig ist, wobei sich die Stickstoffatome an den Spitzen befinden (belegt durch spitze M-N-M-Bindungswinkel von ca. 76°). Dies kann mit der zusätzlichen Anziehungskraft erklärt werden, die das Oxidion im Zentrum auf die Metallatome ausübt, da dieses Phänomen beim Sauerstoff-freien LTMP, dessen M-N-M-Bindungswinkel mit 101.5° größer sind, nicht auftritt.

Um die Komplikation der Li/Mg-Austauschfehlordnung zu umgehen und um die Heterodimetallstrategie mit einem zweiten Amin zu testen, führten wir die Reaktion mit *n*-Butylnatrium und 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan statt *n*-Butyllithium und Tetramethylpiperidin durch. Zu unserer Freude erwies sich die Reaktion als erfolgreich und reproduzierbar und führte zum gewünschten Komplex **2**.



Die Struktur von **2** (Abb. 2)^[4] ähnelt der von **1**, wenngleich der oktagonale Ring wegen des beträchtlichen Größenunterschieds zwischen Natrium- und Magnesiumatomen unsymmetrischer, aber immer noch planar ist. Aus diesem Grund tritt bei **2** keine Na/Mg-Austauschfehlordnung auf; in der Nähe des Zentrums gibt es in dieser Struktur allerdings eine Lagefehlordnung, wobei die Verfeinerung bei dem untersuchten Kristall einen Peroxidanteil von 32 % und einen Oxidanteil von 68 % ergab. Diese beiden Verbindungen scheinen die kinetisch bzw. thermodynamisch kontrollierten Reaktionsprodukte der Sauerstoffeinlagerung zu sein. Als solche kann man sie mit den instabilen Alkylperoxyo-Inter-

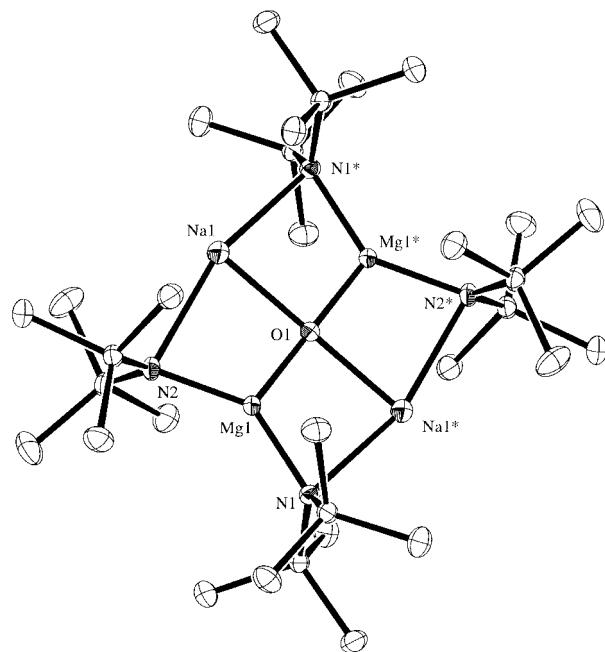
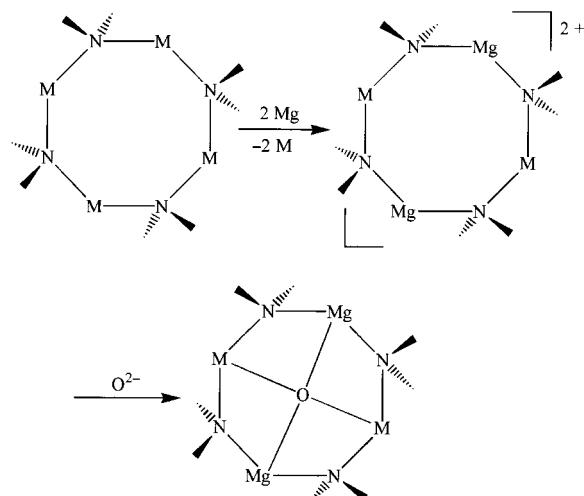


Abb. 2. Struktur von **2** im Kristall (Wasserstoffatome und fehlgeordnete Atome nicht dargestellt). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Mg1 … Na1 3.0099(7), Mg1 … Na1* 2.9459(8), Mg1-O1 1.8575(4), Na1-O1 2.3278(7), Mg1-N1 2.054(1), Mg1-N2 2.049(1), Na1-N1* 2.549(1), Na1-N2 2.595(1); N1-Mg-N2 141.60(5), N1*-Na1-N2 159.84(2), Mg-N1-Na1* 78.76(4), Mg1-N2–Na1 79.86(4). (*) = $-x, 1-y, 1-z$.

mediaten der Umsetzungen von Alkyllithiumverbindungen mit molekularem Sauerstoff verglichen, bei denen Alkoxide entstehen.^[5] Vermutlich erhöht die sterische Abschirmung durch den sperrigen Amidliganden die Stabilität der Peroxokomponente von **2**. Wir hatten schon früher bemerkt, daß bei der Synthese des gemischten Li-Mg-Hexamethyldisilazids das Lithiumanalogon von **2** als unerwünschtes Nebenprodukt erhalten wird,^[6] erkannten damals aber nicht, daß es durch die hier beschriebene Methode gezielt hergestellt werden kann.

Die Einlagerung von Sauerstoff in s-Block-Verbindungen ist nicht neu; so wurde 1964 über die Struktur des verunreinigten „Grignard-Reagens“ $\text{Mg}_4\text{Br}_6(\text{O}) \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ berichtet.^[7] Neuere Beispiele sind das Tetradecalithiumamid $[(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{N}(\text{H})\text{Li}]_{12}\text{Li}_2\text{O}$ ^[8] und das Octadecalithiumphosphandiid $[(i\text{Pr}_2(\text{Mes})\text{Si})\text{P}]_8\text{Li}_{16} \cdot \text{Li}_2\text{O}$.^[9] Derartige Verbindungen entstehen jedoch in der Regel nicht geplant, sondern werden zufällig durch Reaktionen erhalten, die nicht immer reproduzierbar sind. Weiterhin ist die Quelle der Sauerstoffverunreinigung selten, wenn überhaupt mit Sicherheit bekannt, und oft wird sie vage Li_2O -haltigem Butyllithium zugeordnet. Demgegenüber ist unsere gezielte, reproduzierbare Methode, bei der Sauerstoff kontrolliert und mit Absicht in das System eingeführt wird, eindeutig ein grundlegender Fortschritt. Formal kann man sie als einen Vorgang ansehen, der durch einen Ladungsausgleich gesteuert wird (Schema 1); tatsächlich könnte es sich um einen konzertierten, einstufigen Mechanismus handeln: Wenn zwei Mg^{2+} -Ionen zwei M^+ -Ionen ersetzen, entsteht ein Ring mit einer zweifach positiven Ladung, in dessen Zentrum sich eine Lücke bildet. Hier könnten die kleinen O^{2-} - und O_2^{2-} -Ionen eingebaut werden, um einen Ladungsausgleich zu ermöglichen. Faszinierender-



Schema 1. Formaler Ablauf der Sauerstoffeinlagerung bei der Synthese von **2**.

weise könnte man dies als Gegenstück zu Kronenetherkomplexen ansehen, bei denen Ringe mit einigen Sauerstoffatomen dazu dienen, M^+ -Ionen zu binden. Während das Prinzip der Methode überaus wichtig ist, muß noch viel getan werden, um die Synthese zu optimieren, da die gegenwärtigen Ausbeuten von **1** und **2** mäßig sind (5–12 %), und um den Verbleib der Amid-Anionen, die formal durch die Oxo-Ionen ersetzt werden, zu bestimmen (wir vermuten, daß die anderen Produkte der Redoxreaktionen Hydrazine R_2NNR_2 sind). Die Schlüsselfrage für unsere künftigen Untersuchungen ist: Wie allgemein ist diese Strategie der Sauerstoffeinlagerung einsetzbar?

Experimentelles

1: Eine Lösung von *n*-Butyllithium (5 mmol) in Hexan wurde mit einer Lösung von Dibutylmagnesium (10 mmol) in Heptan gemischt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Lösungen noch Feuchtigkeitsspuren enthielten. Mit Sauerstoff gesättigtes Tetramethylpiperidin (25 mmol) wurde dann tropfenweise zugegeben, was zu einer exothermen Reaktion führte. Während die Lösung orange wurde, setzte sich ein Niederschlag ab, der sich wieder auflöste, als mit Sauerstoff gesättigtes Toluol zugegeben und die Mischung erwärmt wurde. Die orangefarbene Farbe vertieft sich beim Stehenlassen. Ließ man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, entstanden farblose, nadelförmige Kristalle von **1**. Schmp. 192–194 °C (Zers.); LTMP: Schmp. 165–167 °C (Zers.).

2: *n*-Butynatrium (10 mmol) wurde mit Hexan (10 mL) im Ultraschallbad gemischt, bis eine feine Suspension erhalten wurde. Diese erstarrte bei Zugabe von Dibutylmagnesium (10 mmol) in Heptan zu einer braunen Masse. Danach wurde mit Sauerstoff gesättigtes Hexamethyldisilazan (HMDS, 30 mmol) zugegeben, was zur Bildung eines weißen Niederschlags führte, der sich auflöste, als mit Sauerstoff gesättigtes Toluol zugefügt und die Mischung erwärmt wurde. Ließ man die hellgelbe Lösung auf Raumtemperatur abkühlen, wurde kristallines Material erhalten. Es handelte sich hierbei um eine Mischung aus NaHMDS und **2**. Die Trennung war einfach, da NaHMDS merklich besser löslich ist. Daher blieb nach mehrmaligem Waschen mit heißem Toluol über eine Eintauchnutsche reines **2** übrig, das in Form charakteristischer, farbloser Nadeln mit abgeflachter Spitze kristallisierte. Schmp. 224–226 °C (Zers.); NaHMDS: Schmp. 175 °C.

Die Elementaranalysen (C, H, Li, Mg, N, Na) waren bei **1** und **2** zufriedenstellend. Beide Verbindungen hydrolyseren leicht an feuchter Luft, bleiben aber unter trockenem Sauerstoff kristallin.

Eingegangen am 19. Mai 1998 [Z11881]

Stichwörter: Alkalimetalle · Amide · Heterodimetallverbindungen · Oxygenierungen · Strukturaufklärung

- [1] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [2] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Butterworth Heinemann, Oxford, **1997**, S. 101.
- [3] W. Clegg, K. W. Henderson, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 769.
- [4] Kristallstrukturuntersuchungen: Alle Messungen wurden bei 123 K auf einem Rigaku-AFC7S-Diffraktometer aufgenommen, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Scan-Methode $\omega/2\theta$. Die Intensitäten wurden hinsichtlich L_p und, im Fall von **1**, nur hinsichtlich der Zersetzungseffekte korrigiert. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden^[10] gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfahren verfeinert. **1:** $0.93 C_{36}H_{72}Li_2Mg_2O \cdot 0.07 C_{36}H_{72}Li_4$, Kristallabmessungen $0.7 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$, monoklin, $C2/c$, $a = 16.946(3)$, $b = 16.981(3)$, $c = 15.710(3) \text{ \AA}$, $\beta = 118.925(10)^\circ$, $V = 3957(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.073 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.091 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$, 4710 Daten, davon 4562 unabhängige, $R_m = 0.0314$. H-Atome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und nach dem Reitermodell verfeinert. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Endverfeinerung mit allen Reflexen gegen F^2 wurde mit dem SHELXL-97-Programmpaket^[11] durchgeführt. $R = 0.049$, $R_w = 13.56$ (alle Reflexe, F^2), $GOF = 1.025$, max./min. Restelektronendichte: $0.341/-0.189 \text{ e \AA}^{-3}$ (bei einer isostrukturellen Verbindung betrug das $Mg_2Li_2:Li_4$ -Verhältnis 0.61:0.39, und die Elementarzellparameter waren: $a = 16.832(5)$, $b = 16.828(9)$, $c = 15.728(5) \text{ \AA}$, $\beta = 118.45(2)^\circ$). **2:** $C_{24}H_{72}Mg_2Na_2N_4O_{1.3}Si_8$; Kristallabmessungen $0.7 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}^3$, triklin, $P1$, $a = 10.778(2)$, $b = 12.695(4)$, $c = 8.8511(14) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.03(2)$, $\beta = 99.49(2)$, $\gamma = 95.21(2)^\circ$, $V = 1122.8 (5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.120 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.310 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max.}} = 58^\circ$, 6266 Daten, davon 5966 unabhängige, $R_m = 0.020$. Die H-Atome und die Peroxid-Sauerstoffatome wurden isotrop, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. Die Endverfeinerung wurde mit 5100 beobachteten Reflexen ($I > 2\sigma(I)$) gegen F mit dem TEXSAN-Programmpaket durchgeführt.^[12] $R = 0.0295$, $R_w = 0.0426$, $GOF = 1.573$, max./min. Restelektronendichte: $0.457/-0.330 \text{ e \AA}^{-3}$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101597 and -101598“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] T. G. Brilkina, V. A. Shushunov, *Reactions of Organometallic Compounds with Oxygen and Peroxides*, Iliffe Books, London, **1969**. Die erste Kristallstruktur einer ROOLi-Verbindung beschrieben: G. Boche, K. Möbus, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, M. Marsch, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 604.
- [6] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, R. B. Rowlings, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7816.
- [7] G. D. Stucky, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4821.
- [8] W. Clegg, L. Horsburgh, P. R. Dennison, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **1996**, 1065.
- [9] M. Driess, H. Pritzkow, S. Martin, S. Bell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986.
- [10] SIR-Programmpaket: M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D. Viterbo, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 389.
- [11] SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [12] TEXSAN Version 1.6: Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, USA, **1993**.