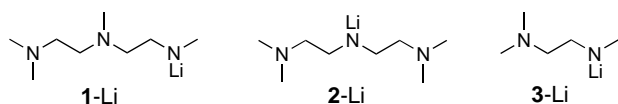


- [6] R. Frank, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9217–9232.  
 [7] L. M. Likhoshervostov, O. S. Novikova, V. A. Derevitskaja, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* **1986**, *146*, C1–C5.  
 [8] E. Kallin, H. Lönn, T. Norberg, M. Elofsson, *J. Carbohydr. Chem.* **1989**, *8*, 597–611.  
 [9] H. S. Isbell, H. L. Frush, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1309–1319.  
 [10] H. S. Isbell, H. L. Frush, *Methods Carbohydr. Chem.* **1980**, *8*, 255–259.  
 [11] Das Harz wurde von der Firma Novabiochem bezogen. Zur Immobilisierung wurde 8 h in Pyridin auf 60 °C erwärmt.  
 [12] M. Meldal, K. Bock, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6987–6990.  
 [13] I. Christiansen-Brans, M. Meldal, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1461–1471.  
 [14] T. Ast, N. Heine, L. Germeroth, J. Schneider-Mergener, H. Wenschuh, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4317–4318.

## Lithiumamide: Intra-Aggregat-Komplexierung von Lithium und Entropieabhängigkeit der Basizität

Gerbert L. J. van Vliet, Henri Luitjes, Marius Schakel und Gerhard W. Klumpp\*

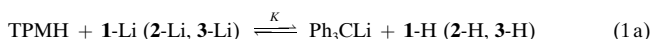
Lithiumamide ( $\text{LiNR}_2$ , LiA) sind die am häufigsten verwendeten Reagentien zur Erzeugung von Enolaten und ähnlichen Spezies aus Carbonylverbindungen und verwandten CH-Säuren.<sup>[1]</sup> Diese große praktische Bedeutung hat zur Aufstellung umfangreicher Listen von pK-Werten sekundärer Amine geführt.<sup>[2]</sup> Doch unterliegt die Interpretation von pK-Differenzen im Sinne von Enthalpie- und Entropieunterschieden – und damit das Verständnis spezifischer Grundlagen von LiA-Basizitäten – einer schwerwiegenden Einschränkung: Da pK-Werte im allgemeinen nur bei einer einzigen Temperatur (um 25 °C) ermittelt werden, kann  $\Delta pK$  nur Differenzen relativer Gibbs-Energien,  $\Delta G_{\text{rel}}(\text{LiA}(2), \text{LiA}(1))$ , bei dieser Temperatur zugeordnet werden.<sup>[3]</sup> Wir berichten nun über den maßgebenden Einfluss, den die Entropie auf die Basizität von Lithium-*N*-(3,6-diaza-3,6-dimethyl)-*N*-methylheptylamid **1-Li**, Lithium-bis(*N,N*-dimethyl-2-aminoethyl)amid **2-Li** und Lithium-*N*-(*N,N*-dimethyl-2-aminoethyl)-*N*-methylamid **3-Li** gegenüber Triphenylmethan (TPMH) in THF hat.<sup>[4]</sup> Trotz der etwas ungewöhnlichen Strukturen von **1-Li**–**3-Li** sind unsere Resultate in gewissem Sinn von allgemeiner Bedeutung für die Thermodynamik von Lithiumamiden.



[\*] Prof. Dr. G. W. Klumpp, Drs. G. L. J. van Vliet, Dr. H. Luitjes, Dr. M. Schakel  
 Scheikundig Laboratorium Vrije Universiteit  
 De Boelelaan 1083  
 1081 HV Amsterdam (The Netherlands)  
 Fax: (+31) 20-4447488  
 E-mail: Klumpp@chem.vu.nl

Von **1-Li** und **2-Li** haben wir gezeigt,<sup>[4]</sup> dass sie sowohl in Toluol als auch in THF ausschließlich als Dimere (**1-Li**)<sub>2</sub> bzw. (**2-Li**)<sub>2</sub> mit erschöpfender Komplexierung ihrer Lithiumatome durch aggregateneigene Aminogruppen vorliegen. Das verwandte Amid **3-Li** enthält eine Aminogruppe weniger als **1-Li** und **2-Li** und bildet daher ein Gleichgewichtsgemisch (THF, –108 °C: 2.3:1) eines Monomers und eines Dimers, für die aufgrund der Resultate von Titrationen mit THF,<sup>[4]</sup> MNDO-Berechnungen<sup>[5]</sup> und reaktionskinetischen Studien<sup>[6]</sup> die Strukturen **3-Li**·2THF und (**3-Li**)<sub>2</sub>·THF vorgeschlagen werden.

Die Gleichgewichte von **1-Li**, **2-Li** und **3-Li** mit Triphenylmethan [TPMH, Gl. (1a)] in THF wurden zwischen –20 und



15 °C bestimmt.<sup>[7]</sup> Werte des auf TPMH bezogenen pK der konjugierten Säuren **1-H**–**3-H** bei 30 °C [der Temperatur, bei der zahlreiche pK-Werte ermittelt wurden;<sup>[2]</sup>  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ , Gl. (1b);  $30.4 = pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}(\text{TPMH})$ <sup>[2]</sup>] sowie von  $\Delta H[\text{Gl. (1a)}]$  und  $\Delta S[\text{Gl. (1a)}]$  finden sich in Tabelle 1 (Einträge 1–3).<sup>[9]</sup>

$$pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}(\mathbf{1-H} \ (\mathbf{2-H}, \mathbf{3-H})) = 30.4 + \lg K(\mathbf{1-H} \ (\mathbf{2-H}, \mathbf{3-H}), 30^\circ\text{C}) \quad (1b)$$

Tabelle 1.  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ -Werte der konjugierten Säuren von **1-Li**–**3-Li** [Gl. (1b)];  $\Delta H[\text{Gl. (1a)}]$  [kJ mol<sup>–1</sup>] und  $\Delta S[\text{Gl. (1a)}]$  [J K<sup>–1</sup> mol<sup>–1</sup>].<sup>[a]</sup>

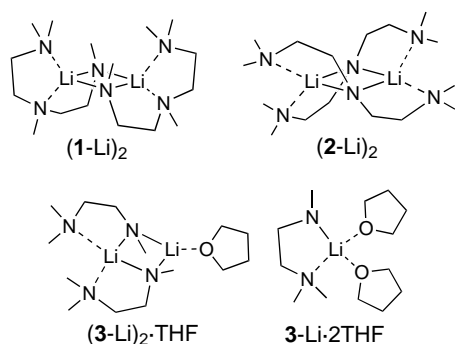
Eintrag		$pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$	$\Delta H[\text{Gl. (1a)}]$	$\Delta S[\text{Gl. (1a)}]$
1	<b>1-Li</b> <sup>[b]</sup>	$25.4 \pm 0.3$	$-36.9 \pm 3$	$-220 \pm 20$
2	<b>2-Li</b> <sup>[b]</sup>	$23.8 \pm 0.6$	$-35.7 \pm 10$	$-240 \pm 40$
3	<b>3-Li</b> <sup>[c]</sup>	$27.9 \pm 0.1$	$-33.8 \pm 6$	$-160 \pm 20$
4	<b>1-Li</b> + 1 Äquiv. <b>1-H</b> <sup>[d]</sup>	$27.7 \pm 0.4$	$-20.7 \pm 3$	$-120 \pm 20$
5	<b>1-Li</b> + 2 Äquiv. <b>1-H</b> <sup>[d]</sup>	$27.9 \pm 0.4$	$-22.6 \pm 3$	$-120 \pm 20$

[a]  $[\mathbf{1-Li}]_r - [\mathbf{3-Li}]_r \approx [\text{TPMH}] \approx 0.03 \text{ M}$ , THF. [b] Mittelwert aus drei Bestimmungen. [c] Mittelwert aus zwei Bestimmungen. [d] Einzelexperiment.

Ohne Berücksichtigung möglicher Effekte der Intra-Aggregat-Komplexierung von Lithium durch die Dimethylaminogruppen von **2-Li** und **3-Li** würde man für **2-H**, **3-H** und Dimethylamin die gleiche Reihenfolge der pK-Werte erwarten wie für Et<sub>2</sub>NH (31.7), EtMeNH (30.9) und Me<sub>2</sub>NH (29.7),<sup>[2]</sup> bei denen die Effekte des sukzessiven Ersatzes von Ethyl- durch Methylgruppen annähernd additiv sind ( $\Delta pK_{\text{Li,THF}} = -0.8, -1.2$ ). Tatsächlich aber sind die Werte von  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$  von **2-H** und **3-H** beträchtlich niedriger als die von Et<sub>2</sub>NH und EtMeNH, und ihre Reihenfolge ist der der einfachen Dialkylamine entgegengesetzt. Der Ersatz von CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(Me)<sub>2</sub> durch Methyl hat auf den  $pK_{\text{Li,THF}}$ -Wert den umgekehrten Effekt, und die Größe des Effekts ist für die beiden Schritte verschieden ( $\Delta pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}} = 4.1, 1.8$ )<sup>[10]</sup>.

Die Werte von  $\Delta H[\text{Gl. (1a)}]$  und  $\Delta S[\text{Gl. (1a)}]$  deuten an, auf welche Art die Intra-Aggregat-Komplexierung von Lithium durch (Alkyl)(methyl)aminogruppen den Wert von  $pK_{\text{Li,THF}}$  beeinflusst.<sup>[11]</sup> Die stark negativen Reaktionsentropien sind am aufschlussreichsten. Sie zeigen, dass die Reaktionen von **1-Li**–**3-Li** mit TPMH in THF mit der Immobilisierung einer beträchtlichen Zahl von THF-Molekülen ein-

hergehen, d. h., das eigentliche Reaktionsprodukt ist  $\text{Ph}_3\text{C}^-[\text{Li}(\text{thf})_n]^+$ .<sup>[12]</sup> Eine detaillierte Analyse ist nicht möglich, doch ist es einleuchtend, dass bei der Reaktion von **3**-Li der Entropieverlust geringer ist als bei den Reaktionen von **1**-Li und **2**-Li, da in den reagierenden Teilchen (vermutlich **3**-Li·2 THF und (**3**-Li)<sub>2</sub>·THF, siehe oben),<sup>[13]</sup> anders als in (**1**-Li)<sub>2</sub> und (**2**-Li)<sub>2</sub>, THF bereits an Lithium gebunden ist. Obwohl die Exothermie der Reaktion mit TPMH bei **3**-Li (etwas) niedriger ist als bei **1**-Li und **2**-Li, ist daher der Aufwand an Gibbs-Reaktionsenergie  $\Delta G[\text{Gl. (1a)}]$  niedriger und sind Basizität und  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$  entsprechend höher. Man konstatiert hier ein deutliches Beispiel für die Regulierung



der Basizität durch die Entropie der Komplexbildung durch THF. Einen geringeren Entropieverlust erwartet man auch, wenn **1**-H–**3**-H als polydentate Komplexpartner von Lithium auftreten, da chelatbildende Komplexbildung mit einer geringeren Erniedrigung der Teilchenzahl einhergeht. Wie erwartet führt die Zugabe von ein oder zwei Äquivalenten **1**-H zur Gleichgewichtsmischung aus **1**-Li und TPMH zu einem ca. 2.4 Einheiten höheren  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}(\text{1-H})$  und zu weniger negativen Werten von  $\Delta H[\text{Gl. (1a)}]$  und  $\Delta S[\text{Gl. (1a)}]$  (Tabelle 1, Einträge 4 und 5). Wir schreiben dies der Chelatbildung von **1**-H, sowohl mit  $\text{Ph}_3\text{CLi}$  als auch mit einem Dimer von **1**-Li, zu.<sup>[14]</sup> Wiederum ist die durch **1**-H induzierte Erniedrigung von  $|\Delta S[\text{Gl. (1a)}]|$  in ihrem Einfluss auf  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$  stärker als die dem entgegen wirkende Erniedrigung von  $|\Delta H[\text{Gl. (1a)}]|$ .<sup>[15, 16]</sup>

Offensichtlich unterliegen die Entropien von LiA-Reaktionen einem starken Einfluss der (sich gegenseitig beeinflussenden) Aggregation und Lewis-Basen-Komplexierung von Reaktant- und Produkt-Lithium-Spezies. Dies führte zu der Arbeitshypothese, dass die Reaktionsentropien für Umsetzungen von Lithiumamiden gleichen Aggregations- und Komplextyps (z. B. dimere Lithiumamide mit trikoordiniertem Lithium wie  $(i\text{Pr}_2\text{NLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ <sup>[17]</sup>) mit dem gleichen Substrat (z. B. TPMH) annähernd gleich sind, was dazu führt, dass  $\Delta pK_{\text{Li,THF}}$  näherungsweise Differenzen von Reaktionsenthalpien und relativen Enthalpien entspricht<sup>[3]</sup> [ $\Delta H_{\text{rel}}^0$ ; Gl. (2)].<sup>[18]</sup>

$$2.3 RT \Delta pK_{\text{Li,THF}}(\text{HA}(2), \text{HA}(1)) \approx \Delta H(\text{LiA}(2)) - \Delta H(\text{LiA}(1)) = \Delta H_{\text{rel}}^0(\text{LiA}(1)) - \Delta H_{\text{rel}}^0(\text{LiA}(2)) \quad (2)$$

Die (freigesetzten) Reaktionsenthalpien der Umsetzungen von **1**-Li–**3**-Li mit TPMH ( $\Delta H[\text{Gl. (1a)}]$ , Tabelle 1) sind sehr

ähnlich, **3**-Li hat die niedrigste.<sup>[13]</sup> In LiA-Dimeren ((**1**-Li)<sub>2</sub> und (**2**-Li)<sub>2</sub>) erweist sich also Intra-Aggregat-Tetraoordination von Lithium durch (Alkyl)(methyl)aminogruppen als ohne enthalpischen Vorteil gegenüber den durch THF induzierten Modi der Aggregation/Koordination, die **3**-Li zugeschrieben werden (**3**-Li·2 THF und (**3**-Li)<sub>2</sub>·THF).<sup>[19]</sup> Was kann dann die Ursache der besonderen Stabilität von **2**-Li sein, d. h. der starken Erniedrigung der Basizität in den Verbindungspaaren  $\text{Et}_2\text{NLi}$  und **2**-Li sowie  $\text{EtMeNLi}$  und **3**-Li? Zweifellos spielt die entropisch ungünstige Struktur von **2**-Li eine wichtige Rolle. Geht man einfachheitshalber davon aus, dass  $\Delta S[\text{Gl. (1a)}]$  ausschließlich von der Zahl der THF-Moleküle abhängt, die bei der Bildung von  $\text{Ph}_3\text{C}^-[\text{Li}(\text{thf})_n]^+$  immobilisiert werden, und dass diese Zahl die gleiche ist für einerseits  $(\text{Et}_2\text{NLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ <sup>[17]</sup> und  $(\text{EtMeNLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ <sup>[17]</sup> bei denen  $(n-1)$  Moleküle THF pro Lithiumion immobilisiert werden, und andererseits **3**-Li, bei dem für das Gemisch aus **3**-Li·2 THF und (**3**-Li)<sub>2</sub>·THF ca.  $(n-1.25)$  Moleküle THF pro Lithiumion betroffen sind, werden etwa 4 Einheiten von  $\Delta pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}(\text{Et}_2\text{NH}, \text{2-H}) = 7.9$  durch den Entropieeffekt verursacht (siehe Tabelle 1, Einträge 2 und 3). Die übrigen rund 4 Einheiten schreiben wir hauptsächlich der induktiven Stabilisierung von  $\text{N}^-$  in **2**-Li durch zwei Dimethylaminogruppen zu. Im Falle von **3**-Li könnte nahezu der gesamte  $pK$ -Unterschied ( $\Delta pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}(\text{EtMeNH}, \text{3-H}) = 3$ ) durch diesen induktiven Effekt verursacht werden. Die Vermutung, dass in **2**-Li zwei Dimethylaminogruppen (pro Lithiumion) zu einer Erniedrigung von  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$  um etwa 4 Einheiten führen, während in **3**-Li eine einzige dieser Gruppen nahezu den gleichen Effekt hat, impliziert Nicht-Additivität dieser induktiven Wechselwirkungen in Lithiumamiden mit Intra-Aggregat-Komplexierung.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Die auf TPMH bezogenen Werte von  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$  der konjugierten Säuren von **1**-Li–**3**-Li sind 4.3, 5.9 bzw. 1.8 Einheiten niedriger als der  $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ -Wert von Dimethylamin. Die unterschiedlichen Basizitäten von **1**-Li–**3**-Li sind entropische Konsequenzen unterschiedlicher Lewis-Base-Komplexierung von diesen Lithiumamiden und  $\text{Ph}_3\text{CLi}$ . Die sehr ähnlichen Reaktionsenthalpien von **1**-Li–**3**-Li belegen, dass Intra-Aggregat-Tetraoordination von Lithium in LiA-Dimeren keinen enthalpischen Vorteil gegenüber THF-induzierten Aggregations-/Koordinationsmodi bietet. Außer den Entropieeffekten wird induktive Stabilisierung durch Dimethylaminogruppen als Grund der Basizitätsdifferenzen in den Paaren **2**-Li/ $\text{Et}_2\text{NLi}$  und **3**-Li/ $\text{EtMeNLi}$  vorgeschlagen. Aus unseren Befunden folgern wir, dass sich generell innerhalb einer Familie von Lithiumamiden des gleichen Aggregations- und Komplexierungstyps  $\Delta pK_{\text{Li,THF}}$  als Indikator für die Differenz relativer LiA-Enthalpien erweisen könnte.

Eingegangen am 21. September 1999,  
veränderte Fassung am 13. Dezember 1999 [Z13993]

[1] J. d'Angelo, *Tetrahedron* **1976**, 32, 2979–2990; C. H. Heathcock in *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. B (Hrsg.: E. Buncl, T. Durst), Elsevier, New York, **1980**, Kap. 4; E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 495–498.

[2] Beispielsweise: H. Ahlbrecht, G. Schneider, *Tetrahedron* **1986**, 42, 4729–4741, zit. Lit.

- [3] Wenn die konjugierten Säuren HA keinen besonderen Wechselwirkungen unterliegen, können ihnen gleiche relative Gibbs-Energien bzw. relative Enthalpien zugeordnet werden.
- [4] G. L. J. van Vliet, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, G. W. Klumpp, A. L. Spek, M. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1091–1094.
- [5] G. L. J. van Vliet, unveröffentlichte Ergebnisse. „Asymmetrische“ Komplexierung wie in (3-Li)<sub>2</sub>·THF wurde von G. Hilmersson, P. I. Arvidsson, Ö. Davidsson, *Organometallics* **1997**, *16*, 3352–3362, beschrieben.
- [6] In *Pentan* beträgt die Reaktionsordnung von THF, das dem System (2-*exo*-Bromnorboman + 3-Li) zugefügt wird, ungefähr 0.5. Dies zeigt, dass der Übergangszustand ein Molekül THF pro zwei Atome Lithium enthält (G. L. J. van Vliet, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [7] Ungefähr äquivalente Mengen von TPMH und LiA ([TPMH](=Q) ≈ [LiA](=R; formale, durch Titration ermittelte Konzentration) wurden in einer evakuierten (4 × 10<sup>-6</sup> mbar) und abgeschmolzenen UV-Küvette gemischt. [Ph<sub>3</sub>CLi] wurde bei λ = 500 nm, ε = 28 300 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> [8] bestimmt, und Gleichgewichtskonstanten wurden als  $K[\text{Gl. (1a)}] = [\text{Ph}_3\text{CLi}]^2(Q - [\text{Ph}_3\text{CLi}])^{-1}(R - [\text{Ph}_3\text{CLi}])^{-1}$  errechnet.
- [8] Siehe: I. S. Antipin, R. F. Gareev, A. N. Vedernikov, A. I. Konovalov, *Zh. Org. Khim.* **1989**, *25*, 1153–1160.
- [9] Während die Werte von ΔH[Gl. (1a)] und ΔS[Gl. (1a)] in den Einträgen 1–3 von Tabelle 1 für die Reaktion mit TPMH spezifisch sind, können die Werte von pK<sub>Li,THF,30°C</sub> auf alle Reaktionen mit Substraten, deren pK<sub>Li,THF,30°C</sub> auf den von TPMH bezogen ist, angewendet werden.
- [10] ΔpK<sub>Li,THF,30°C</sub> zwischen Piperidin (30.7)<sup>[2]</sup> und Morpholin (28.8)<sup>[2]</sup> ist nahezu identisch mit dem zwischen Me<sub>2</sub>NH und 3-H, was die gleichen Ursachen haben könnte.
- [11] Effekte intramolekularer Komplexierung auf Alkylolithiumverbindungen: R. F. Schmitz, M. Schakel, M. Vos, G. W. Klumpp, *Chem. Commun.* **1998**, 1099–1100, zit. Lit.
- [12] Wegen der Ähnlichkeit der Entropien in den Einträgen 1 und 2 mit der der Bildung eines anderen Lithiumsalzes in THF, für das wir – in Analogie zu anderen bekannten Strukturen THF-komplexierter Lithiumsalze – das Kation [Li(thf)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> annahmen (siehe A. H. J. F. de Keijzer, F. J. J. de Kanter, M. Schakel, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1183–1184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1127–1128), vermuten wir, dass in unseren Lösungen Ph<sub>3</sub>C<sup>-</sup>[Li(thf)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> gebildet wird, obwohl Ph<sub>3</sub>CLi im Festzustand als Disolvat vorliegt. (Eine Diskussion der Ph<sub>3</sub>CLi-Solvatation findet sich bei C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th ed. 1952–, Vol. E19d, **1993**, S. 68).
- [13] Eine verfeinerte Analyse würde sich auf pK<sub>Li,THF,30°C</sub>, ΔH[Gl. (1a)] und ΔS[Gl. (1a)] von 3-Li·2THF bzw. (3-Li)<sub>2</sub>·THF beziehen. Dies erfordert die Kenntnis von ΔH[Gl. (3)] und ΔS[Gl. (3)], worüber sich jedoch nur Spekulationen anstellen lassen.
- $$0.5(3\text{-Li})_2 \cdot \text{THF} + 1.5\text{THF} \xrightleftharpoons{K} 3\text{-Li} \cdot 2\text{THF} \quad (3)$$
- [14] a) Kürzlich haben P. I. Arvidsson, G. Hilmersson, P. Ahlberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1883–1887, gezeigt, dass Dimere von Lithiumamiden durch Chelatbildung mit sekundären Aminen vom Typ HN(R)CHR'CH<sub>2</sub>NR<sub>2</sub> stärker stabilisiert werden als durch Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (TMEDA), und wir gehen davon aus, dass unter den Bedingungen der Einträge 4 und 5 1-H mit einem Dimer von 1-Li ein analoges Chelat bildet. Erschöpfende Chelatbildung könnte schon beim Verhältnis 1:1 (Äquiv.) auftreten, die Unterschiede zwischen den Einträgen 4 und 5 könnten durch experimentelle Fehler verursacht sein. b) Es ist uns noch nicht gelungen, derartige Spezies durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Von einem 1:2-Gemisch aus (1-Li)<sub>2</sub> und 1-H registrierte man bei –106 °C getrennte Spektren der Komponenten. Bei Erwärmung verhinderten Signalkoaleszenzen das Erkennen neuer Spezies.
- [15] Unter den Bedingungen der Einträge 1–3 scheinen die in der gleichen (niedrigen) Konzentration wie Ph<sub>3</sub>CLi vorliegenden Verbindungen 1-H–3-H nicht imstande, mit THF – dessen Konzentration 10<sup>5</sup>- bis 10<sup>6</sup>-mal höher ist – um Ph<sub>3</sub>CLi zu konkurrieren.
- [16] In der asymmetrischen Synthese, die von intra-Aggregat-komplexiertem LiA' Gebrauch macht (z. B. D. Sato, H. Kawasaki, I. Shimada, Y. Arata, K. Okamura, T. Date, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 761–763), kann der Effekt der Zugabe von polydentatem HA' möglicherweise vorteilhaft genutzt werden.
- [17] Sowohl nach experimentellen wie nach theoretischen Befunden ist Lithium in dimeren Lithiumamiden trikoordiniert: F. E. Romesberg, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2112–2121; B. L. Lucht, D. B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9863–9874.
- [18] a) Mit Gleichung (2) berechnet man für (Et<sub>2</sub>NLi)<sub>2</sub>·2THF<sup>[17]</sup> (pK<sub>Li,THF,30°C</sub> = 31.7<sup>[2]</sup>) eine enthalpische Stabilisierung gegenüber iPr<sub>2</sub>NLi (pK<sub>Li,THF,30°C</sub> = 34.4<sup>[2]</sup>) von 15.6 kJ mol<sup>-1</sup>. Dieser Wert liegt nur 0.8 kJ mol<sup>-1</sup> außerhalb der unteren Fehlergrenze der Stabilisierungsenthalpie, die sich aus der Differenz der Protonierungswärmen ergibt (iPrOH, 90/10 (v/v) Hexan/Ether, ΔΔH = (21.8 ± 5.4) kJ mol<sup>-1</sup>, E. M. Arnett, K. D. Moe, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7068–7069). b) Die (Beinahe-)Additivität des für eine Reihe von Lithiumdialkylamiden der (R<sub>2</sub>NLi)<sub>2</sub>·2THF-Familie<sup>[17]</sup> gefundenen α-Methyleffekts auf pK<sub>Li,THF,30°C</sub><sup>[2]</sup> stützt unsere Arbeitshypothese. In deren Licht betrachtet zeigt die pK<sub>Li,THF,30°C</sub>-Differenz von 0.8 Einheiten<sup>[2]</sup> zwischen (Et<sub>2</sub>NLi)<sub>2</sub>·2THF und (EtMeNLi)<sub>2</sub>·2THF<sup>[17]</sup> dass die Ligandänderung Methyl → Ethyl ΔH<sup>0</sup> eines THF-solvatierten LiA-Dimers um ca. 5 kJ mol<sup>-1</sup> pro Lithiumzentrum erhöht.
- [19] Die Tetrakoordination, die man für Lithium in (1-Li)<sub>2</sub> und (2-Li)<sub>2</sub> berechnet<sup>[5]</sup> und findet<sup>[4]</sup> und für ein Lithiumatom von (3-Li)<sub>2</sub>·THF berechnet,<sup>[5]</sup> ist außergewöhnlich. Ungünstige Effekte sterischer Hinderung und des Verlusts an Entropie, deren Zusammenwirken die Komplexierung von zwei Molekülen THF pro Lithiumion in LiA-Dimeren verhindert, sind bei Intra-Aggregat-Komplexierung minimal.

## [Li(thf)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Ga<sub>12</sub>(C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>)<sub>10</sub>]: die erste molekulare Verbindung mit ikosaedrischem Ga<sub>12</sub>-Gerüst\*\*

Andreas Schnepf, Gregor Stöber, Ralf Köppe und Hansgeorg Schnöckel\*

Ausgehend von metastabilen AlX- und GaX-Lösungen (X = Cl, Br, I), die sich mit einer Cokondensationstechnik herstellen lassen,<sup>[1]</sup> konnten in jüngster Zeit bei Metathesereaktionen metalloide Cluster wie Al<sub>7</sub>R<sub>6</sub><sup>-</sup>,<sup>[2]</sup> Al<sub>12</sub>R<sub>8</sub><sup>-</sup>,<sup>[3]</sup> Al<sub>77</sub>R<sub>20</sub><sup>2-</sup>,<sup>[4]</sup> (R = N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und Ga<sub>22</sub>R<sub>8</sub><sup>[5]</sup> (R = Si(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ge(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) synthetisiert werden. Demgegenüber gibt es bisher nur wenige Beispiele, in denen sich aus AlX/GaX-Lösungen oder auf ähnliche Weise polyedrische Spezies wie (AlR)<sub>n</sub><sup>x-</sup>/(GaR)<sub>n</sub><sup>x-</sup> (x = 0, 1, 2) herstellen lassen. Außer tetraedrischen (MR)<sub>4</sub>-Verbindungen, z. B. B<sub>4</sub>R<sub>4</sub>,<sup>[6]</sup> Al<sub>4</sub>Cp<sub>4</sub><sup>[7]</sup> und Ga<sub>4</sub>[C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>,<sup>[8]</sup> konnten als ikosaedrische Spezies für die zwei leichtesten Elemente der dreizehnten Hauptgruppe neben zahlreichen Borverbindungen nur die folgenden Aluminiumspezies strukturell aufgeklärt werden: Al<sub>12</sub>iBu<sub>12</sub><sup>2-</sup>,<sup>[9]</sup> und Al<sub>12</sub>(AlBr<sub>10</sub>)·2THF.<sup>[10, 11]</sup> Eine entsprechende molekulare Galliumverbindung ist bisher nicht bekannt,<sup>[12]</sup> obwohl es für Gallium im Festkörperbereich zahlreiche Beispiele für ikosaedrische Partialstrukturen gibt.<sup>[13]</sup> Wir berichten hier

\* Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Schnepf, Dipl.-Chem. G. Stöber, Dr. R. Köppe  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.