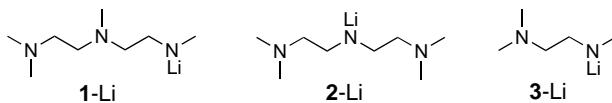


- [6] R. Frank, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9217–9232.
 [7] L. M. Likhoshерстов, O. S. Novikova, V. A. Derevitskaja, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* **1986**, *146*, C1–C5.
 [8] E. Kallin, H. Lönn, T. Norberg, M. Elofsson, *J. Carbohydr. Chem.* **1989**, *8*, 597–611.
 [9] H. S. Isbell, H. L. Frush, *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-Brams, M. Meldal, K. Bock, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **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*

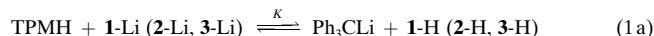
Lithiumamide (LiNR_2 , LiA) sind die am häufigsten verwendeten Reagenzien zur Erzeugung von Enolaten und ähnlichen Spezies aus Carbonylverbindungen und verwandten CH-Säuren.^[1] Diese große praktische Bedeutung hat zur Aufstellung umfangreicher Listen von pK -Werten sekundärer Amine geführt.^[2] Doch 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 ΔpK nur Differenzen relativer Gibbs-Energien, $\Delta G_{\text{rel}}(\text{LiA}(2), \text{LiA}(1))$, bei dieser Temperatur zugeordnet werden.^[3] 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.^[4] 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,^[4] dass sie sowohl in Toluol als auch in THF ausschließlich als Dimere (**1**-Li)₂ bzw. (**2**-Li)₂ mit erschöpfender Komplexierung ihrer Lithiumatome durch aggregateigene 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,^[4] MNDO-Berechnungen^[5] und reaktionskinetischen Studien^[6] die Strukturen **3**-Li·2 THF und (**3**-Li)₂·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.^[7] Werte des auf TPMH bezogenen pK der konjuguierten Säuren **1**-H–**3**-H bei 30 °C [der Temperatur, bei der zahlreiche pK -Werte ermittelt wurden;^[2] $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$, Gl. (1b); 30.4 = $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}(\text{TPMH})$ ^[2]] sowie von ΔH [Gl. (1a)] und ΔS [Gl. (1a)] finden sich in Tabelle 1 (Einträge 1–3).^[9]

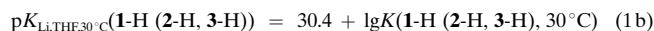


Tabelle 1. $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ -Werte der konjuguierten Säuren von **1**-Li–**3**-Li [Gl. (1b)]; ΔH [Gl. (1a)] [kJ mol^{-1}] und ΔS [Gl. (1a)] [$\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$]^[a]

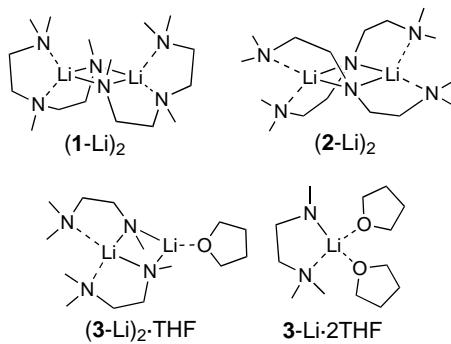
Eintrag	$pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$	ΔH [Gl. (1a)]	ΔS [Gl. (1a)]
1	1 -Li ^[b]	25.4 ± 0.3	-36.9 ± 3
2	2 -Li ^[b]	23.8 ± 0.6	-35.7 ± 10
3	3 -Li ^[c]	27.9 ± 0.1	-33.8 ± 6
4	1 -Li + 1 Äquiv. 1 -H ^[d]	27.7 ± 0.4	-20.7 ± 3
5	1 -Li + 2 Äquiv. 1 -H ^[d]	27.9 ± 0.4	-22.6 ± 3

[a] [**1**-Li]–[**3**-Li] ≈ [TPMH] ≈ 0.03 M, THF. [b] Mittelwert aus drei Bestimmungen. [c] Mittelwert aus zwei Bestimmungen. [d] Einzlexperiment.

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 Et₂NH (31.7), EtMeNH (30.9) und Me₂NH (29.7),^[2] 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 Et₂NH und EtMeNH, und ihre Reihenfolge ist der der einfachen Dialkylamine entgegengesetzt. Der Ersatz von CH₂CH₂N(Me)₂ durch Methyl hat auf den $pK_{\text{Li,THF}}$ -Wert den umgekehrten Effekt, und die Größe des Effekts ist für die beiden Schritte verschieden ($\Delta pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}} = 4.1, 1.8$ ^[10]).

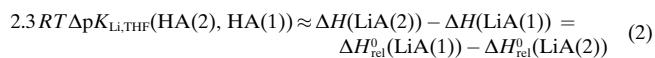
Die Werte von ΔH [Gl. (1a)] und ΔS [Gl. (1a)] deuten an, auf welche Art die Intra-Aggregat-Komplexierung von Lithium durch (Alkyl)(methyl)aminogruppen den Wert von $pK_{\text{Li,THF}}$ beeinflusst.^[11] Die stark negativen Reaktionsentropien sind am aufschlussreichsten. Sie zeigen, dass die Reaktionen 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 $\text{Ph}_3\text{C}^-[Li(\text{thf})_n]^+$.^[12] 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·2THF und **(3-Li)₂**·THF, siehe oben),^[13] anders als in **(1-Li)₂** und **(2-Li)₂**, 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 $\Delta G[\text{Gl. (1 a)}]$ 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 Komplexierung durch THF. Einen geringeren Entropieverlust erwartet man auch, wenn **1**-H–**3**-H als polydentate Komplexpartner von Lithium auftreten, da chelatbildende Komplexierung 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 $pK_{\text{Li,THF,30}^\circ\text{C}}$ (**1**-H) und zu weniger negativen Werten von $\Delta H[\text{Gl. (1 a)}]$ und $\Delta S[\text{Gl. (1 a)}]$ (Tabelle 1, Einträge 4 und 5). Wir schreiben dies der Chelatbildung von **1**-H, sowohl mit Ph_3CLi als auch mit einem Dimer von **1**-Li, zu.^[14] Wiederum ist die durch **1**-H induzierte Erniedrigung von $|\Delta S[\text{Gl. (1 a)}]|$ in ihrem Einfluss auf $pK_{\text{Li,THF,30}^\circ\text{C}}$ stärker als die dem entgegen wirkende Erniedrigung von $|\Delta H[\text{Gl. (1 a)}]|$.^[15, 16]

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 $(i\text{Pr}_2\text{NLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ ^[17]) 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^[3] $[\Delta H_{\text{rel}}^0; \text{Gl. (2)}]$.^[18]



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

ähnlich, **3**-Li hat die niedrigste.^[13] In LiA-Dimeren (**(1-Li)₂** und **(2-Li)₂**) erweist sich also Intra-Aggregat-Tetrakoordination 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·2THF und **(3-Li)₂**·THF).^[19] Was kann dann die Ursache der besonderen Stabilität von **2**-Li sein, d.h. der starken Erniedrigung der Basizität in den Verbindungspaaren Et_2NLi und **2**-Li sowie EtMeNLi und **3**-Li? Zweifellos spielt die entropisch ungünstige Struktur von **2**-Li eine wichtige Rolle. Geht man einfachheitshalber davon aus, dass $\Delta S[\text{Gl. (1 a)}]$ ausschließlich von der Zahl der THF-Moleküle abhängt, die bei der Bildung von $\text{Ph}_3\text{C}^-[Li(\text{thf})_n]^+$ immobilisiert werden, und dass diese Zahl die gleiche ist für einerseits $(\text{Et}_2\text{NLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ ^[17] und $(\text{EtMeNLi})_2 \cdot 2\text{THF}$,^[17] bei denen $(n-1)$ Moleküle THF pro Lithiumion immobilisiert werden, und andererseits **3**-Li, bei dem für das Gemisch aus **3**-Li·2THF und **(3-Li)₂**·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 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 Ph_3CLi . Die sehr ähnlichen Reaktionsenthalpien von **1**-Li–**3**-Li belegen, dass Intra-Aggregat-Tetrakoordination 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/ Et_2NLi und **3**-Li/ 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 [Z 13993]

[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 $(\mathbf{3}\text{-Li})_2 \cdot \text{THF}$ 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 $(2\text{-exo}\text{-Bromnorbornan} + \mathbf{3}\text{-Li})$ 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 ($[\text{TPMH}] (= Q) \approx [\text{LiA}] (= R)$; formale, durch Titration ermittelte Konzentration) wurden in einer evakuierten (4×10^{-6} mbar) und abgeschmolzenen UV-Küvette gemischt. $[\text{Ph}_3\text{CLI}]$ wurde bei $\lambda = 500$ nm, $\epsilon = 28300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ^[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 $\Delta H[\text{Gl. (1a)}]$ und $\Delta S[\text{Gl. (1a)}]$ in den Einträgen 1–3 von Tabelle 1 für die Reaktion mit TPMH spezifisch sind, können die Werte von $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ auf alle Reaktionen mit Substraten, deren $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ auf den von TPMH bezogen ist, angewendet werden.
- [10] $\Delta pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ zwischen Piperidin (30.7)^[2] und Morphin (28.8)^[2] ist nahezu identisch mit dem zwischen Me_2NH und $\mathbf{3}\text{-H}$, 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 $[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ 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 $\text{Ph}_3\text{C}^-[\text{Li}(\text{thf})_4]^+$ gebildet wird, obwohl Ph_3CLI im Festzustand als Disolvat vorliegt. (Eine Diskussion der Ph_3CLI -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 $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$, $\Delta H[\text{Gl. (1a)}]$ und $\Delta S[\text{Gl. (1a)}]$ von $\mathbf{3}\text{-Li} \cdot 2\text{THF}$ bzw. $(\mathbf{3}\text{-Li})_2 \cdot \text{THF}$ beziehen. Dies erfordert die Kenntnis von $\Delta H[\text{Gl. (3)}]$ und $\Delta S[\text{Gl. (3)}]$, worüber sich jedoch nur Spekulationen anstellen lassen.
- $0.5(\mathbf{3}\text{-Li})_2 \cdot \text{THF} + 1.5\text{THF} \xrightleftharpoons{K} \mathbf{3}\text{-Li} \cdot 2\text{THF}$ (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 $\text{HN}(\text{R})\text{CHR}'\text{CH}_2\text{NR}_2$ stärker stabilisiert werden als durch $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ (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 ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Von einem 1:2-Gemisch aus $(\mathbf{1}\text{-Li})_2$ 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_3CLI vorliegenden Verbindungen **1**-H– $\mathbf{3}\text{-H}$ nicht imstande, mit THF – dessen Konzentration 10^5 - bis 10^6 -mal höher ist – um Ph_3CLI 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 $(\text{Et}_2\text{NLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ ^[17] ($pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}} = 31.7$ ^[2]) eine enthalpische Stabilisierung gegenüber $i\text{Pr}_2\text{NLi}$ ($pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}} = 34.4$ ^[2]) von 15.6 kJ mol^{-1} . Dieser Wert liegt nur 0.8 kJ mol^{-1} außerhalb der unteren Fehlergrenze der Stabilisierungsenthalpie, die sich aus der Differenz der Protonierungswärmen ergibt ($\text{PrOH}, 90/10 \text{ (v/v) Hexan/Ether}, \Delta\Delta H = (21.8 \pm 5.4) \text{ kJ mol}^{-1}$, 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 $(\text{R}_2\text{NLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ -Familie^[17] gefundenen α -Methyleffekts auf $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ ^[2] stützt unsere Arbeitshypothese. In deren Licht betrachtet zeigt die $pK_{\text{Li,THF},30^\circ\text{C}}$ -Differenz von 0.8 Einheiten^[2] zwischen $(\text{Et}_2\text{NLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ und $(\text{EtMeNLi})_2 \cdot 2\text{THF}$ ^[17] dass die Ligandänderung Methyl → Ethyl ΔH^0 eines THF-solvatisierten LiA-Dimers um ca. 5 kJ mol^{-1} pro Lithiumzentrum erhöht.
- [19] Die Tetrakoordination, die man für Lithium in $(\mathbf{1}\text{-Li})_2$ und $(\mathbf{2}\text{-Li})_2$ berechnet^[5] und findet^[4] und für ein Lithiumatom von $(\mathbf{3}\text{-Li})_2 \cdot \text{THF}$ berechnet^[5] ist außergewöhnlich. Ungünstige Effekte sterischer Hindernisse 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)₄]₂[Ga₁₂(C₁₃H₉)₁₀]: die erste molekulare Verbindung mit ikosaedrischem Ga₁₂-Gerüst**

Andreas Schnepf, Gregor Stößer, Ralf Köpke und Hansgeorg Schnöckel*

Ausgehend von metastabilen AlX- und GaX-Lösungen (X = Cl, Br, I), die sich mit einer Cokondensationstechnik herstellen lassen,^[1] konnten in jüngster Zeit bei Metathesereaktionen metallocide Cluster wie Al_7R_6 ^[2], Al_{12}R_8 ⁻^[3], $\text{Al}_{77}\text{R}_{20}$ ²⁻^[4] ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) und Ga_{22}R_8 ^[5] ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$, $\text{Ge}(\text{SiMe}_3)_3$) synthetisiert werden. Demgegenüber gibt es bisher nur wenige Beispiele, in denen sich aus AlIX/GaX-Lösungen oder auf ähnliche Weise polyedrische Spezies wie $(\text{AlR})_n^{x-}/(\text{GaR})_n^{x-}$ ($x = 0, 1, 2$) herstellen lassen. Außer tetraedrischen (MR)₄-Verbindungen, z. B. B_4R_4 ,^[6] Al_4Cp_4 ^{*[7]} und $\text{Ga}_4[\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]_4$,^[8] konnten als ikosaedrische Spezies für die zwei leichtesten Elemente der dreizehnten Hauptgruppe neben zahlreichen Borverbindungen nur die folgenden Aluminiumspezies strukturell aufgeklärt werden: $\text{Al}_{12}i\text{Bu}_{12}^{2-}$ ^[9] und $\text{Al}_{12}(\text{AlBr}_{10}) \cdot 2\text{THF}$.^[10, 11] Eine entsprechende molekulare Galliumverbindung ist bisher nicht bekannt,^[12] obwohl es für Gallium im Festkörperbereich zahlreiche Beispiele für ikosaedrische Partialstrukturen gibt.^[13] Wir berichten hier

[*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. A. Schnepf, Dipl.-Chem. G. Stößer, Dr. R. Köpke
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.