

# Eine Dilithium-1,4-butandiid-Struktur mit einem chlorzentrierten $\text{Li}_{12}$ -Ikosaeder\*\*

Reinald Fischer, Helmar Görls und Matthias Westerhausen\*

Professor Dirk Walther zum 70. Geburtstag gewidmet

Organolithiumverbindungen wurden bereits in der Mitte des 19. Jahrhunderts hergestellt.<sup>[1]</sup> Sie stellen auch heute noch aus vielerlei Gründen eine wichtige Verbindungsklasse dar, insbesondere wegen der kommerziellen Verfügbarkeit, der leichten Herstellung und des breiten Anwendungsspektrums. Um die Eigenschaften von Organolithiumverbindungen zu verstehen und zu beeinflussen, wurden ihre Strukturen sowohl im Festkörper als auch in Lösung intensiv untersucht. Die strukturelle Vielfalt von Organolithiumderivaten ist eine Folge der Aggregation, die sich häufig in der Bildung von  $\text{Li}_n$ -Dreieckspolyedern und platonischen Körpern äußert. Die Dreiecksflächen sind dabei oft von Carbanionen überdacht, was zu kurzen Li-Li-Kontakten führt. Niedrige Aggregationsgrade können durch sperrige Substituenten und durch Zusatz von Lewis-Basen L wie Ethern oder Aminen erreicht werden. In Abhängigkeit vom Coliganden L und von der Sperrigkeit des Rests R sind die folgenden Strukturen die gängigsten:  $(\text{L})_n\text{LiR}$  (monomere Moleküle),  $\text{Li}(\text{L})_n^+(\text{R}-\text{Li}-\text{R})^-$  (Lithiumlithiate),  $[\text{Li}(\text{L})_2(\mu-\text{R})]_2$  (mit  $\text{Li}_2\text{C}_2$ -Ringen),  $[\text{Li}(\mu_3-\text{R})_4$  (mit  $\text{Li}_4$ -Tetraedern) und  $[\text{Li}(\mu_3-\text{R})_6$  (mit verzerrten  $\text{Li}_6$ -Oktaedern).<sup>[2]</sup> Metallreichere Käfige und höhere Aggregationsgrade sind selten und weisen üblicherweise ähnliche Strukturmerkmale auf, wobei  $(\text{LiX})_2$ - und  $(\text{LiX})_3$ -Ringe zu Heterocubanen bzw. hexagonalen Prismen dimerisieren oder trimerisieren oder aber Leiterstrukturen bilden.<sup>[2-4]</sup>

Während molekulare Organolithiumverbindungen mit größeren Lithiumkäfigen bisher unbekannt sind, kennt man ikosaedrische Lithiumkäfige mit einem zusätzlichen zentralen Lithiumatom bei Feststoffen. Diese Lithium(0)-zentrierten Lithiumikosaeder ( $\text{Li}_{13}$ ) wurden in intermetallischen Phasen wie  $\text{Li}_{18.9}\text{Na}_{8.5}\text{Ba}_{15.5}$ <sup>[5]</sup> oder in dem Subnitrid  $\text{Li}_{80}\text{Ba}_{39}\text{N}_9$ <sup>[6]</sup> beobachtet. Sich durchdringende Lithiumikosaeder ( $\text{Li}_{10}$ ) bildeten sich bei der Kristallisation von  $\text{Li}_{33.3}\text{Ba}_{13.1}\text{Ca}_3$ <sup>[5]</sup> und von binärem  $\text{Li}_{44}\text{Ba}_{19}$ .<sup>[7]</sup> Ikosaeder scheinen ein typisches Strukturfragment bei lithiumreichen intermetallischen Phasen darzustellen. In diesen Lithium(0)-

Clustern wurden Li-Li-Abstände zwischen 287 und 344 pm beobachtet.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass auch ikosaedrische Käfige aus Lithium(I)-Kationen zugänglich sein sollten. Um die elektrostatische Abstoßung zwischen den Lithiumkationen zu überwinden, muss der Käfig ein zentrales Anion  $\text{X}^-$  enthalten, das von den  $\text{Li}^+$ -Ionen umschlossen wird (Abbildung 1). Die Anwesenheit von Halogenidionen in vielen Organolithiumverbindungen führt jedoch allein noch nicht zur Bildung halogenidzentrierter Lithiumkäfige; vielmehr ersetzen die Carbanionen oberhalb der  $\text{Li}_3$ -Dreiecksflächen der Lithiumpolyeder. Diese Substitution führt zu weniger reaktiven Organolithiumverbindungen wie  $[\text{Li}_4\text{Me}_{4-n}\text{X}_n]$  mit einem  $\text{Li}_4$ -Tetraeder.<sup>[8]</sup> Deswegen musste das Konzept erweitert werden: In unserer Untersuchung wurden 1,ω-Butandiid-Ionen als äußere organische Klammern angeboten.

Die Reaktion von Lithiumsand mit 1,4-Dichlorbutan in Diethylether<sup>[9]</sup> führte zu einer klaren Lösung, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Vorliegen mehrerer chemisch unterschiedlicher 1,4-Butandiid-Ionen anzeigte. Beim Kühlen der Reaktionslösung schieden sich Einkristalle ab. Die Qualität der Strukturdaten litt wegen der umfangreichen Fehlordnungen des Kations. Nichtsdestotrotz ergab sich eindeutig die Struktur eines solvensgetrennten Ionenpaares,  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_4][\text{Li}_{12}\{\mu_3,\mu_3^-(\text{CH}_2)_4\}_6(@-\text{X})]$  (**1**), mit einem  $\text{Li}_{12}$ -Ikosaeder, der ein Anion  $\text{X}^-$  enthielt. Das Anion konnte nicht eindeutig zugeordnet werden; die Elektronendichte deutete auf ein Hydridion hin (das durch  $\beta$ -H-Abstraktion entstanden sein könnte), aber auch ein Chloridion schien eine mögliche Lösung zu bieten.

Um die Stabilität dieser  $[\text{Li}_{12}\{\mu_3,\mu_3^-(\text{CH}_2)_4\}_6(@-\text{X})]$ -Käfiganionen gegenüber Lewis-Basen zu untersuchen und um weniger lösliche Verbindungen mit einer geringeren Fehlordnung zu isolieren, wurden zwei- und dreizähnige Lewis-Basen zur Reaktionslösung gegeben. Die Zugabe der zweizähnigen Lewis-Basen 1,2-Dimethoxyethan (dme) und 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (tmeda) führte zu Ligandaustauschreaktionen am Kation unter Bildung von  $[\text{Li}(\text{dme})_2][\text{Li}_{12}\{\mu_3,\mu_3^-(\text{CH}_2)_4\}_6(@-\text{Cl})]$  (**2**) und  $[\text{Li}(\text{tmeda})][\text{Li}_{12}\{\mu_3,\mu_3^-(\text{CH}_2)_4\}_6(@-\text{Cl})]$  (**3**) (Schema 1), wobei allerdings die Kationen ähnliche Fehlordnungen aufwiesen wie in **1**. Beide Komplexe kristallisierten in derselben Raumgruppe  $F\bar{d}\bar{3}$ , und die Komplexkationen lagen auf kristallographischen  $C_3$ -

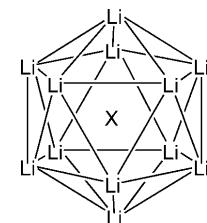
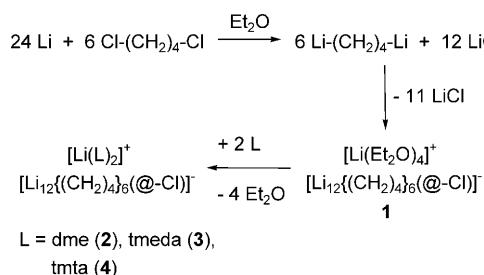


Abbildung 1. Anion-zentriertes Lithium-ikosaeder.

[\*] Dr. R. Fischer, Dr. H. Görls, Prof. Dr. M. Westerhausen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Friedrich-Schiller-Universität Jena  
August-Bebel-Straße 2, 07743 Jena (Deutschland)  
Fax: (+49) 3641-948-102  
E-Mail: m.we@uni-jena.de  
Homepage: <http://www.lsac1.uni-jena.de>

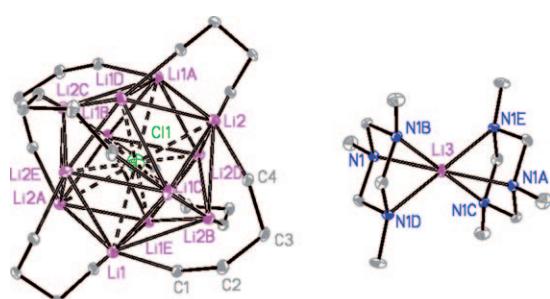
[\*\*] Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, Bonn) unterstützte diese Forschung großzügig. Wir danken ebenfalls dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main) für die Förderung. Wir sind auch Dr. R. Wyrwa (Innovent Jena) für hilfreiche Diskussionsbeiträge und R. Suxdorf für ihre Unterstützung dankbar.



**Schema 1.** Synthese der solvensgetrennten Ionenpaare **2–4**.

Achsen, was zwangsläufig Fehlordnungen hervorrief. Um der kristallographischen Symmetrie zu entsprechen und damit die Fehlordnung aufzuheben, wurde die  $C_3$ -symmetrische cyclische Base 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazinan (tmta) eingesetzt. Auf diese Weise gelang die Isolierung von  $[\text{Li}(\text{tmta})][\text{Li}_{12}\cdot\{\mu_3,\mu_3\text{-}(\text{CH}_2)_4\}_6(@\text{-Cl})]$  (**4**) mit einer guten Ausbeute, und die Struktur von **4** zeigte keine Fehlordnungen.

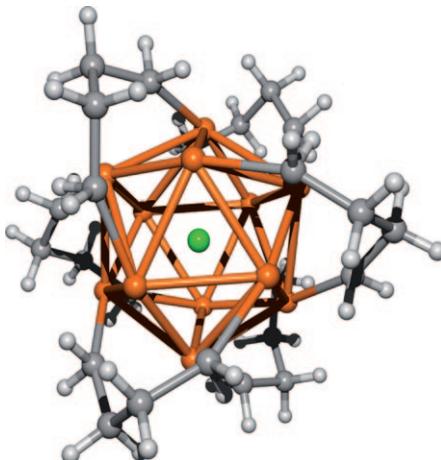
Die Molekülstruktur von **4** und das Nummerierungsschema sind in Abbildung 2 gezeigt. Das Kation dieses solventengetrennten Ionenpaares weist ein sechsfach koordiniertes Lithiumkation in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung mit Li-N-Bindungslängen von 219.1(2) pm auf. Im chlorzentrierten  $\text{Li}_{12}$ -Ikosaeder des Anions beobachtet man Li-Cl-Abstände von 257.2(5) und 259.3(5) pm, was zu Li-Li-Kontakten von 244.8(7) und 274.9(9)–281.4(7) pm führt. Der kleine Wert bezieht sich auf die Li1-Li2-Kante zwischen zwei Carbanion-überdachten Flächen, wohingegen die größeren Werte zu Kanten zwischen überdachten und nicht überdachten Dreiecksflächen gehören. Die Lithiumatome des Anions bilden ein Ikosaeder, wobei zwölf der zwanzig Flächen jeweils von einem Carbanion überdacht sind. Die Zentren der acht nicht überdachten Flächen bilden einen Würfel. Jedes Lithiumatom weist eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf und ist an das zentrale Chloratom sowie an je drei Carbanionen gebunden. Die hohe Symmetrie dieses Polyeders wird durch die



**Abbildung 2.** Molekülstruktur des solvensgetrennten Ionenpaares 4. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%, H-Atome werden nicht gezeigt. Nur die schwarzen Linien entsprechen Zwei-Elektronen zwei-Zentren-Bindungen. Die folgenden Symmetrieeoperationen vervollständigen das Strukturmodell: A:  $-x+y, -x, z$ ; B:  $y, -x+y, -z$ ; C:  $-x, -y, -z$ ; D:  $-y, x-y, z$ ; E:  $x-y, x, -z$ ; F:  $-x, -y, -z+1$ ; G:  $x-y, x, -z+1$ ; H:  $y, -x+y, -z+1$ . Ausgewählte Bindungslängen, deren Werte nicht im Text genannt sind [pm]: Li1-C1 215.5(6), Li1-C1E 221.2(6), Li1-C4E 221.6(6), Li2-C4 214.8(6), Li2-C4D 218.3(6), Li2-C1D 222.3(6), C1-C2 154.7(4), C2-C3 153.8(4), C3-C4 154.8(4).

ziemlich kleine asymmetrische Einheit widergespiegelt, die zwei Lithiumatome, das Halogenidzentrum und nur einen Butandiid-Substituenten enthält.

Die 1,4-Butandiid-Gruppen bedecken die Oberfläche des  $\text{Li}_{12}$ -Ikosaeders. Auf diese Art werden die Lithiumkationen des Metallclusters zusammengeklammert und vor weiterer Aggregation, Dissoziation und dem Angriff durch Lewis-Basen wie Amine und Ether geschützt. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, ist in Abbildung 3 ein Kugel-Stab-



**Abbildung 3.** Kugel-Stab-Modell des Anions von **4** (Li orange, Cl grün, C grau, H hellgrau). Die orangefarbenen Linien verdeutlichen das  $\text{Li}_{12}\text{Iko}$ saeder.

Modell des Anions mit den Wasserstoffatomen dargestellt. Aus dieser Abbildung geht auch hervor, dass die Koordinationssphären der Lithiumatome durch Kontakte zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -CH-Fragmenten abgesättigt werden, was zu kleinen Li-H-Abständen führt (Li1-C3 240.0(6) pm, Li1-H1A 218(5), Li1-H3A 225(4) pm; Li2-C2 247.1(6) pm, Li2-H4B 224(5) und Li2-H2A 230(5) pm). Diese agostischen Wechselwirkungen werden begünstigt, weil sich die Butandiid-Gruppen leicht zu den nicht überdachten Li<sub>3</sub>-Flächen neigen können.

Um die Bedeutung der Größe des eingeschlossenen Halogenidions nachzuweisen, wurden die Experimente in Anwesenheit von Bromid wiederholt. Hierzu wurde 1,4-Dibrombutan mit Lithiumsand in Diethylether reduziert.<sup>[10]</sup> Wegen der enorm guten Löslichkeit von  $\text{Li}_2(\text{CH}_2)_4$  in Diethylether gelang uns nur die Kristallisation von  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})-(\mu_3\text{-Br})_4]$ .<sup>[11]</sup> Die Zugabe von dme führte zur Abscheidung von  $[\text{Li}(\text{dme})_2\text{Br}]$ .<sup>[4, 12]</sup> Die Organolithiumverbindung war sehr gut löslich in Donorlösungsmitteln, und Verbindungen von Anionen mit Käfigstruktur ließen sich nicht isolieren.

Als weitere anionenzentrierte Lithiumpolyeder sind auch sauerstoffzentrierte Lithiumkäfige bekannt, die  $\text{Li}_6\text{O}$ -Einheiten enthalten.<sup>[3,13]</sup> Der Einschluss von LiCl in molekulare Strukturen ist dabei recht häufig. Die Strukturen solcher Komplexe folgen dem Prinzip der Anellierung und Stapelung von  $(\text{LiX})_n$ -Ringen ( $n = 2$  oder 3), wie in  $[\text{Li}_8\text{Cl}_7]^+$  mit zwei eckenverknüpften  $(\text{LiCl})_4$ -Heterocubankäfigen<sup>[14]</sup> oder in einem  $\text{Li}_4\text{O}_3\text{Cl}$ -Cubankäfig.<sup>[15]</sup> In  $\text{Li}[(\text{MeAl}(\text{PPh}_3)\text{Li}_4(\text{thf}))_4(\mu_4\text{-Cl})]$  weist das zentrale Chloridion kleine Abstände zu vier

Lithiumatomen auf, während die anderen zwölf Lithiumatome an THF-Moleküle gebunden sind.<sup>[16]</sup> Die solvensgetrennten Ionenpaare in  $[\text{Li}(\text{L})][\text{Li}_{12}\{\mu_3,\mu_3\text{-}(\text{CH}_2)_4\}_6(@\text{-Cl})]$  (**2-4**) sind ungewöhnliche Beispiele für Alkylolithiumverbindungen mit einem chloridzentrierten Lithiumcluster, der allerdings durch 1,ω-Butandiid-Klammern stabilisiert werden muss. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Lithiumkationen des ikosaedrischen Anions wird von den Carbanionen des Butandiid-Liganden ausgeglichen, die zwölf Flächen überdachen. Die Bedeutung dieser 1,ω-Alkandiid-Substituenten liegt auf der Hand, wenn man bedenkt, dass ähnliche Strukturen bei den Alkylolithiumreagentien unbekannt sind, die aus Alkylchloriden und -bromiden hergestellt werden. Es ist überraschend, dass dieses ikosaedrische Anion selbst bei Zugabe von starken mehrzähnigen Lewis-Basen wie dme (in **2**), tmida (in **3**) oder tmta (in **4**) erhalten bleibt, während das Gegenion diese Basen sofort bindet. Die Stabilität des Anions  $[\text{Li}_{12}\{\mu_3,\mu_3\text{-}(\text{CH}_2)_4\}_6(@\text{-Cl})]^-$  ist die Folge synergetischer Effekte, nämlich des inneren Templateffekts durch das Anion  $\text{Cl}^-$  und der äußeren Klammerung durch die 1,4-Butandiid-Gruppen.

## Experimentelles

Die Handhabung aller Verbindungen erfolgte in einer Argon-Atmosphäre. Die Verbindungen sind selbstdenzündlich, sodass die Elementaranalysen keine zuverlässigen Ergebnisse lieferten. Lithiumsand wurde aus geschmolzenem Lithium in Paraffinöl durch heftiges Rühren hergestellt (siehe Lit. [17]).

Dilithium-1,4-butandiid (aus  $\text{Cl}-(\text{CH}_2)_4\text{-Cl}$ ): Ein Überschuss von Lithiumsand (4.5 g) wurde bei Raumtemperatur in 160 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  suspendiert. 1,4-Dichlorbutan, gelöst in 20 mL  $\text{Et}_2\text{O}$ , wurde innerhalb von 6 h tropfenweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung 0.5 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde von allen Feststoffen ( $\text{LiCl}$ , Lithiumüberschuss) abfiltriert. Die Molarität der Lösung wurde durch Titration eines Aliquots mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein bestimmt. Ausbeute: 78 %. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte das Vorhandensein von drei chemisch unterschiedlichen Butandiid-Ionen:  $^1\text{H-NMR}$  (400.2 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{OEt}_2$ ):  $\delta = -0.91$  (2.33H, br t,  $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $-0.79$  (0.53H, br,  $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $-0.71$  (1.14H, br t,  $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $1.78$  (1.6H, br,  $J \approx 3.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ),  $1.84$  ( $\text{CH}_2$ ),  $1.86$  ppm (2.38H, br,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{OEt}_2$ ):  $\delta = 5.6$  (br,  $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $9.2$  ( $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $31.7$  ( $\text{CH}_2$ ),  $33.4$  ppm ( $\text{CH}_2$ ). Diese Lösung wurde für die Ligandenaustauschreaktionen eingesetzt. Dilithium-1,4-butandiid ist in Pentan schwerlöslich; Zugabe von Toluol führte zur Bildung eines zweiphasigen Systems.

**4:** In einem Schlenk-Kolben wurde eine Lösung von Dilithium-1,4-butandiid in Diethylether (1M; 8 mL, 8.0 mmol) auf 0°C gekühlt. Diese Lösung wurde mit Diethylether (40 mL) überschichtet, und diese Schicht wurde wiederum mit einer Lösung von tmta (2.58 g, 20.0 mmol) in Diethylether (7 mL) überschichtet. Lagerung bei 0°C führte zur Abscheidung kleinerer Kristalle an der Phasengrenze. Größere farblose Kristalle schieden sich in der Folgezeit ab. Diese Kristalle wurden isoliert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum von anhaftendem Lösungsmittel befreit. Ausbeute: 77 %.  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -1.06$  (24H, s,  $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $1.72$  (24H, s,  $\text{CH}_2$ ),  $2.17$  (18H, s,  $\text{N}-\text{CH}_3$ ),  $3.06$  ppm (12H, br,  $\text{N}-\text{CH}_2\text{-N}$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.3 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 8.0$  ( $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $34.2$  ( $\text{CH}_2$ ),  $40.5$  ( $\text{N}-\text{CH}_3$ ),  $78.1$  ppm ( $\text{N}-\text{CH}_2\text{-N}$ ). Kristallstrukturbestimmung: Die Reflexintensitäten wurden auf einem Nonius-KappaCCD-Diffraktometer bestimmt, wobei graphitmonochromatisierte  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung verwendet wurde. Korrekturen zum Ausgleich von Lorentz- und Polarisationseffekten wurden angewendet, aber es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.<sup>[18,19]</sup> Die Struktur wurde mit Di-

rekten Methoden gelöst (SHELXS<sup>[20]</sup>) und nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate gegen  $F_{\text{o}}^2$  verfeinert (SHELXL-97<sup>[21]</sup>). Alle Wasserstoffatome des Moleküls wurden mithilfe der Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert.<sup>[21]</sup> XP (SIEMENS Analytical X-ray Instruments, Inc.) wurde zur Moleküldarstellung verwendet. Kristalldaten für **4**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{ClLi}_{13}\text{N}_6$ ,  $M = 720.71$  g mol<sup>-1</sup>, farblose Prismen,  $0.05 \times 0.05 \times 0.04$  mm<sup>3</sup>, rhomboedrisch, Raumgruppe  $\bar{R}\bar{3}$ ,  $a = 14.8791(7)$ ,  $b = 14.8791(7)$ ,  $c = 18.1178(9)$  Å,  $V = 3473.7(3)$  Å<sup>3</sup>,  $T = -140$  °C,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.034$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.11$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1176$ , 8245 Reflexe im Bereich  $h(-17/19)$ ,  $k(-19/17)$ ,  $l(-23/19)$ , Messung im Bereich  $2.74^\circ \leq \Theta \leq 27.49^\circ$ , Vollständigkeit  $\Theta_{\text{max}} = 99.8\%$ , 1785 unabhängige Reflexe,  $R_{\text{int}} = 0.0489$ , 1431 Reflexe mit  $F_{\text{o}} > 4\sigma(F_{\text{o}})$ , 138 Parameter, 0 Restraints,  $R1_{\text{obs}} = 0.0974$ ,  $wR^2_{\text{obs}} = 0.2928$ ,  $R1_{\text{all}} = 0.1159$ ,  $wR^2_{\text{all}} = 0.3081$ , GOOF = 1.076, größte und kleinste Restelektronendichte: 0.566/−2.398 e Å<sup>-3</sup>. CCDC-744679 (**4**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Dilithium-1,4-butandiid (aus  $\text{Br}-(\text{CH}_2)_4\text{-Br}$ ): Lithiumsand (2.3 g, 331 mmol) wurde in Diethylether (50 mL) bei 0°C suspendiert. Eine Mischung aus 1,4-Dibrombutan (12.5 g, 59.5 mmol) und Ether (20 mL) wurde zugegeben, bis die Reaktion einsetzte. Dann wurde die gerührte Reaktionsmischung auf −10°C gekühlt und der Rest der 1,4-Dibrombutan/Ether-Lösung innerhalb von 2 h tropfenweise zugegeben. Danach ließ man den Ansatz auf 10°C erwärmen, und das Rühren wurde für weitere 30 min fortgesetzt. Anschließend wurde bei 0°C von allen Feststoffen abfiltriert, und eine Titration mit Schwefelsäure gegen Phenolphthalein ergab eine Ausbeute von 61 %.  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{OEt}_2$ ):  $\delta = -0.84$  (4H, br,  $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $1.95$  ppm (4H, br  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{OEt}_2$ ):  $\delta = 9.9$  ( $\text{Li}-\text{CH}_2$ ),  $31.2$  ppm ( $\text{CH}_2$ ).

Eingegangen am 27. August 2009  
Online veröffentlicht am 24. November 2009

**Stichwörter:** Alkylolithiumverbindungen · Käfigverbindungen · Ligandenaustausch · Lithium

- [1] a) J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 1–45; b) D. Seyerth, *Organometallics* **2006**, *25*, 2–24; c) D. Seyerth, *Organometallics* **2009**, *28*, 2–33.
- [2] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353–451; b) A.-M. Sapse, D. C. Jain, K. Raghavachari in *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, chap. 2, S. 45–65; c) T. Stey, D. Stalke in *The Chemistry of Organolithium Compounds* (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, New York, **2004**, Kap. 2, S. 47–120; d) C. Strohmann, D. Schildbach in *The Chemistry of Organolithium Compounds*, (Hrsg.: Z. Rappoport, I. Marek), Wiley, New York, **2004**, Kap. 15, S. 941–996; e) V. H. Gessner, C. Däschlein, C. Strohmann, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3320–3334.
- [3] Beispiele zu Lithiumamiden: a) M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, **1980**, Kap. 2, S. 24–44; b) R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209; c) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47–142; d) F. Pauer, P. P. Power in *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, Kap. 9, S. 295–392; e) M. Driess, R. E. Mulvey, M. Westerhausen in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, Kap. 3.6, S. 391–424; f) M. Lappert, P. Power, A. Protchenko, A. Seeber, *Metal Amide Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, Kap. 2.2, S. 8–20.

- [4] Beispiele für Lithiumsalze: a) R. Snaith, D. S. Wright in *Lithium Chemistry: A Theoretical and Experimental Overview* (Hrsg.: A.-M. Sapse, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1995**, Kap. 8, S. 227–293; b) M. Hargittai, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2233–2301.
- [5] V. Smetana, V. Babizhetsky, C. Hoch, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 3302–3309.
- [6] V. Smetana, V. Babizhetsky, G. V. Vajenine, A. Simon, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10786–10789.
- [7] V. Smetana, V. Babizhetsky, G. V. Vajenine, C. Hoch, A. Simon, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5425–5428.
- [8] a) D. P. Novak, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3793–3798; b) R. L. Kieft, D. P. Novak, T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *77*, 299–305; c) S. Desjardins, K. Flinois, H. Oul-yadi, D. Davoust, C. Giessner-Pretté, O. Parisel, J. Maddaluno, *Organometallics* **2003**, *22*, 4090–4097.
- [9] „Synthese, Charakterisierung und Röntgenstrukturanalyse von neuartigen Metallacyclopentankomplexen des Nickels, Palladiums und Platin; Untersuchungen der Reaktivität ausgewählter Verbindungen des neuen Typs gegenüber CO<sub>2</sub>, CO, Isocyanaten und Organylhalogeniden“: R. Wyrwa, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **1993**.
- [10] R. West, E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1739–1742.
- [11] a) F. Neumann, F. Hampel, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6553–6555; b) D. R. Spring, S. Krishnan, H. E. Blackwell, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1354–1363.
- [12] R. D. Rogers, R. V. Bynum, J. L. Atwood, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1984**, *14*, 29–34.
- [13] Siehe zum Beispiel: a) H. Dietrich, D. Rewicki, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 281–289; b) S. C. Ball, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, R. P. Davies, M. I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, D. Reed, R. Snaith, E. M. Vogl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2147–2149; c) M. Dries, H. Pritzkow, S. Martin, S. Rell, D. Fenske, G. Baum, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1064–1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 986–988; d) W. Clegg, L. Horsburgh, P. R. Dennison, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *Chem. Commun.* **1996**, 1065–1066; e) P. G. Williard, M. A. Jacobson, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2753–2755; f) C. Jones, P. C. Junk, S. G. Leary, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3186–3190; g) M. Jendras, U. Klingebiel, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *646*, 134–137; h) C. Strohmann, V. H. Gessner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2285–2287.
- [14] W. T. K. Chan, D. Eisler, F. García, S. Gonzalez-Calera, M. McPartlin, J. V. Morey, R. E. Mulvey, S. Singh, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2008**, 2251–2253.
- [15] E. Iravani, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1136–1146.
- [16] M. J. Duer, F. García, R. A. Kowenicki, V. Naseri, M. McPartlin, M. L. Stead, R. S. Stein, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5875–5879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5729–5733.
- [17] U. Schöllkopf in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl), Vol. XIII/1, Thieme, Stuttgart, **1970**; S. 96.
- [18] COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Niederlande, **1998**.
- [19] „Macromolecular Crystallography, Part A“: Z. Otwinowski, W. Minor in *Methods in Enzymology*, Band 276 (Hrsg.: C. W. Carter, R. M. Sweet), Academic Press, San Diego, **1997**, S. 307–326.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.