

- [5] a) *Streptococcus* sp.: V. L. Crow, T. D. Thomas, *J. Bacteriol.* **1982**, *151*, 600–608; b) *Staphylococcus aureus*: D. L. Bissett, R. L. Anderson, *J. Biol. Chem.* **1980**, *255*, 8750–8755. Die hier beschriebene gleichzeitige Bildung aller vier möglichen Diastereomere dürfte allerdings kaum durch eine einzelne DHAP-Aldolase veranlaßt sein, da aus mechanistischen Gründen Enantiospezifität bezüglich der Konfiguration an C-3 angenommen werden muß: D. J. Hupe in *Enzyme Mechanisms* (Hrsg.: M. I. Page, A. Williams), The Royal Society of Chemistry, London, **1987**, S. 324–332.
- [6] J. Lengeler, *MGG Mol. Gen. Genet.* **1977**, *152*, 83–91. Der Stamm JW1183 wird dort als L153 und die TagA als „Ketosebispophat-Aldolase“ bezeichnet.
- [7] a) R. L. Anderson, W. C. Wenger, D. L. Bissett, *Methods Enzymol.* **1982**, *89*, 93–98; b) E. L. Totton, H. A. Lardy, *ibid.* **1957**, *3*, 174–176.
- [8] Die Klassifizierung des Enzyms [EC 4.1.2.n] steht noch aus. 1 Unit katalysiert die Spaltung von 1 μmol 1 pro Minute bei 25 °C; photometrisch anhand der Oxidation von NADH in einem gekoppelten Assay mit der Glycerinphosphatdehydrogenase bestimmt. Die Aktivität konnte durch Zusatz von EDTA vollständig unterbunden und durch Zugabe von Zn^{2+} -Ionen wiederhergestellt werden (Klasse II; Reaktivierung ist auch mit Co^{2+} - (>100%), Mn^{2+} - (>100%) und Ca^{2+} -Ionen (60%) erreichbar), während die Gegenprobe auf kovalente Fixierung von 3 in Form einer Schiff-Base mittels NaBH_4 -Reduktion (Klasse I) negativ ausfiel.
- [9] a) D. C. Crans, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7019–7027; b) B. L. Hirschbein, F. P. Mazenod, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3765–3766.
- [10] $K_{\text{eq}}[3]/[2] = 22$; P. Oesper, O. Meyerhof, *Arch. Biochem. Biophys.* **1950**, *27*, 223–225. $K_{\text{eq}}[3]/[2]/[4] = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$; A. L. Lehninger, J. Sice, E. V. Jensen, *Biochim. Biophys. Acta* **1955**, *17*, 286–287. Die Konzentration der Zuckerphosphate wurde enzymatisch nach [8] oder nach Standardverfahren bestimmt; vgl. A. U. Bergmeyer, *Methods of Enzymatic Analysis* 3rd Ed., Vol. 6, Verlag Chemie, Weinheim, **1984**, S. 342–350.
- [11] Röntgenstrukturuntersuchungen an anderen DHAP-Aldolasen werden momentan in Kooperation mit Prof. Dr. G. E. Schulz, Universität Freiburg, durchgeführt.

Wasser als Ligand in lithiierten organischen Verbindungen: $[\text{LiCH}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TMEDA}]_{\infty}$ **

Von Christoph Lambert, Paul von Ragué Schleyer*, Ursula Pieper und Dietmar Stalke

Lithiierte organische Verbindungen sind hydrolyseempfindlich. Über eine bemerkenswerte Ausnahme – $[\text{OxLi} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TMEDA}]$ ($\text{OxH} = 2$ -Benzoxazolthion) – wurde kürzlich berichtet^[1a]. Obgleich ein Zufallsprodukt, regte dieser Komplex die Entwicklung einer Synthesestrategie zur Darstellung weiterer polarer metallierter organischer Verbindungen mit Aqualiganden an^[1b,c]. Wir berichten hier über die erste strukturelle Charakterisierung eines wasserhaltigen Komplexes des Lithiumsalzes einer CH-Säure (im Gegensatz zu einer NH-Säure): $[\text{LiCH}(\text{CN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{TMEDA}]_{\infty}$ 1. Die Kristallstruktur weist bemerkenswerte Eigenschaften auf: TMEDA ist zwar im Gitter vorhanden, $\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdots \text{Li}$ -Kontakte treten jedoch nicht auf. Stattdessen wird ein dreidimensionales, H-verbrücktes Netzwerk bevorzugt.

Unter den vielen strukturell charakterisierten Organolithium-Verbindungen sind nur wenige Nitrile^[2]. Möglicherweise ist dies auf die Polymerisationstendenz von metallierten Nitrilen zurückzuführen^[3]. Trotzdem ermutigte uns der relativ

niedrige $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert von Malonsäuredinitril [$\text{p}K_{\text{a}}(\text{CH}_2(\text{CN})_2)$ in Dimethylsulfoxid (DMSO) = 11, in H_2O = 11; $\text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{O})$ in DMSO = 32, in H_2O = 15.75^[4]], zur Darstellung einer lithiierten organischen Verbindung mit Aqualiganden. Bei der Lithiierung von $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ mit $n\text{BuLi}$ in THF fiel ein amorpher Festkörper aus, der auch nach Zugabe von TMEDA nicht mehr in Lösung ging, sich jedoch bei zusätzlicher Zugabe einer kleinen Menge Wasser auflöste. Offenichtlich wurden Wassermoleküle in einem weniger aggregierten Lithiomalonodinitril-Komplex eingelagert^[5]. Kristallisation und anschließendes Umkristallisieren aus einer 2:1-Mischung aus Tetrahydrofuran und Diethylether ergab Kristalle von 1, die für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren^[6].

Wie in Abbildung 1 dargestellt, weist 1 eine dreidimensionale polymere Struktur auf, die aus Lithiomalonodinitril, TMEDA und Wasser im Molverhältnis 1:1:1 aufgebaut ist. Die Topologie der sich wiederholenden $(\text{H}_2\text{O} \cdot$

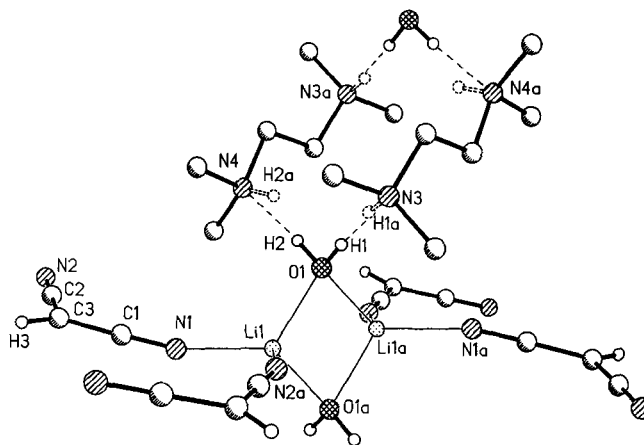


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Li1–O1 201.8(3), Li1–O1a 197.6(3), Li1–N1 202.1(3), Li1–N2a 202.0(3), O1–H1 87.4(21), O1–H2 90.4(26), O1–N3 272.7(2), O1–N4 276.0(2), O1–H1a 190.5(22), O1–H2a 202.8(26), N3–H1 185.4(21), N4–H2 186.0(22), C1–N1 116.1(2), C1–C3 138.5(2), C2–N2 115.6(2), C2–C3 139.0(3), C3–H3 90.4(24); N1–Li1–N2a 105.7(1), O1–Li1–O1a 90.1(1), Li1–O1–Li1a 89.9(1), N1–C1–C3 178.9(2), N2–C2–C3 179.2(2), C2–C3–H3 118.4(15), C1–C3–H3 121.1(15), C1–C3–C2 120.4(2), Li1–N1–C1 166.7(2), H1–O1–H2 109.0(21).

LiNCCHCN -Einheit ist der von Weiss et al. erhaltenen Verbindung $[\text{LiCH}(\text{CN})_2 \cdot \text{HMPA}]_{\infty}$ (HMPA = Hexamethylphosphorsäuretriämid)^[2a] bemerkenswert ähnlich. Beide zeigen die gleiche Konnektivität von Malonsäuredinitril-Anionen, Lithium-Kationen und dem Sauerstoffatom des Liganden (HMPA in der Struktur von Weiss et al., Wasser in der unsrigen). Unsere Struktur zeichnet sich des weiteren durch außergewöhnlich kurze intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen jedem der H_2O -Wasserstoffatome und einem TMEDA-Stickstoffatom aus (die $\text{N3} \cdots \text{H1}$ - und die $\text{N4} \cdots \text{H2}$ Abstände betragen 185.4 bzw. 186.0 pm, die $\text{O1} \cdots \text{H1}$ - und die $\text{O1} \cdots \text{H2}$ -Abstände 87.4 bzw. 90.4 pm). Die Elektronendichteverteilung weist zwei Maxima entlang der N–O-Vektoren auf. Ein Maximum wurde zu 80 % Besetzungswahrscheinlichkeit verfeinert, das andere zu 20 %. Wir folgern daraus, daß 80 % der molekularen Einheiten aus von TMEDA komplexierten Wassermolekülen bestehen $[(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})\text{NMe}_2 \cdots \text{HOH} \cdots \text{Li} \cdots (\text{C}_3\text{HN}_2)]_n$, während die restlichen 20 % durch Hydrolyse entstanden sind $[(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})\text{NMe}_2\text{H}^+ \cdots \text{OH}^- \cdots \text{Li}^+ \cdots (\text{C}_3\text{HN}_2)]_n$. Ein Be-

[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer, Dipl.-Chem. C. Lambert
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, W-8520 Erlangen
Dipl.-Chem. U. Pieper, Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. R. Snaith, Dr. D. S. Wright und D. Hoffmann für die zahlreichen Anregungen und ganz besonders Dr. W. Bauer für die Aufnahme eines HOESY-Spektrums. TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin.

leg für eine partielle Hydrolyse ist eine schwache, aber scharfe OH⁻-Valenzschwingungsbande im IR-Spektrum (KBr) bei 3540 cm⁻¹ und eine sehr breite und intensive H₂O-Valenzschwingungsbande zwischen 3600 und 2600 cm⁻¹. Diese Banden sind ähnlich denen, die Jones für LiOH · H₂O^[7] fand. Zusätzlich tritt eine aufgespaltene R₃N⁺-H-Valenzschwingungsbande bei 2370 cm⁻¹^[8] auf.

All diese Merkmale prägen die bemerkenswerte dreidimensionale Gitterstruktur von **1**. Im Gegensatz dazu hat das HMPA-Derivat von Weiss et al. im Wesentlichen eine zweidimensionale Schichtstruktur. In beiden Strukturen treten -CN...Li⁺...NC-Verknüpfungen zwischen verschiedenen Malonsäuredinitril-Anionen auf. Die H₂O-Ebenen stehen in **1** nahezu senkrecht zu den fast quadratisch-planaren Li₂O₂-Ringen. Das Fehlen von TMEDA...Li-Wechselwirkungen ist präzedenzlos und die zweite ungewöhnliche Eigenschaft der Festkörperstruktur von **1**. Da TMEDA ein zweizähliger Ligand ist, sollte man erwarten, daß es gegenüber Wasser bevorzugt am Lithiumatom koordiniert^[9]. Zahllose Festkörperstrukturen von Lithiumverbindungen weisen eine solche TMEDA-Komplexierung auf^[10]. Daß sich jedoch ein Strukturtyp wie **1** bildet, liegt an der Fähigkeit des Wassers, sowohl als Donor als auch als Acceptor zu fungieren. Jedes Wassermolekül bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei TMEDA-Molekülen aus und jedes ist an zwei Lithiumatome gebunden. TMEDA kann nicht in dieser Weise komplexieren. Die synergistischen Bindungseigenschaften der Wassermoleküle führen so zur bevorzugten Koordination in **1**. Dies unterstreicht den Standpunkt von Snaith et al.^[11] wonach die alleinige Betrachtung der pK_s-Werte nicht ausreicht, um zu entscheiden, ob Wasser in eine Festkörperstruktur einer lithiierten organischen Verbindung eingebaut wird oder nicht.

Die Strukturparameter von Lithiomalonsäuredinitril sind in guter Übereinstimmung mit den von Weiss et al. bestimmten^[2a]. Wir fanden ein planares Malonsäuredinitril-Anion mit einer Winkelsumme von 359.9° um C3 und einen C1-C3-C2-Winkel von 120.4(2)°, was einem trigonal-planar umgebenen zentralen Kohlenstoffatom entspricht. Die mittleren C-C- und C-N-Abstände betragen 138.8, bzw. 115.9 pm. Der C-N-Abstand ist im Vergleich zu Malonsäuredinitril (116.7 pm)^[11] um 0.8 pm verkürzt, der C-C-Abstand hingegen um 8.0 pm. Ähnliche Werte finden sich auch bei anderen Lithionitrilen^[2]. Die Li-N-Abstände (202 pm) sind nur wenig kürzer als bei dimeren Lithionitrilen mit einer quadratisch-planaren Li₂N₂-Anordnung, die zwei Li-N-Kontakte pro Nitrilgruppe aufweisen (Li-N-Abstände: 204–211 pm)^[2b, c]. Die Li-O-Abstände betragen 201.8 pm und 197.6 pm. Wasser als verbrückender Ligand wird in Festkörperstrukturen von Lithiumverbindungen nur selten gefunden, so z.B. in LiOH · H₂O und in LiClO₄ · 3H₂O; die Li-O-Abstände betragen hier 197.4 bzw. 212.4 pm^[12].

Die Struktur und das Aggregationsverhalten von **1** in Lösung sind von beträchtlichem Interesse. Unglücklicherweise sind jedoch Messungen, die auf kolligativen Eigenschaften beruhen^[13], nicht anwendbar. Ein ⁶Li, ¹H-HOESY-Spektrum (HOESY = Heteronuclear Overhauser Effect Spectroscopy)^[14] von **1** in THF zeigt ein Signal für Li und Kreuzpeaks zu allen Signalen der H-Atome (Methylen-H, H₂O, TMEDA). Dies läßt vermuten, daß in THF a) Lithium mit Wasser und/oder mit TMEDA komplexiert ist und b), daß mindestens eine Verbindung mit einer -HCLi-Einheit beteiligt ist. Der Kreuzpeak zwischen H3 und Li zeigt eine räumliche Nachbarschaft dieser Atome an. Dies läßt sich nur verstehen, wenn man einen ausgeprägten Li-C3-Kontakt annimmt, was auch durch MNDO- und *ab-initio*-Studien gestützt wird^[15]. Im ¹H-NMR-Spektrum in THF kann man selbst bei -100 °C keine Aufspaltung des H₂O-Signals beobachten. Dies deutet darauf hin, daß der Protonenaus-

tausch zwischen den TMEDA-Stickstoff- und H₂O-Sauerstoffatomen in Lösung rasch erfolgt.

Experimentelles

Zu einer Lösung von 428 mg (6.48 mmol) Malonsäuredinitril in 15 mL THF wurden bei -78 °C 4.06 mL (6.5 mmol) einer 1.6 M nBuLi-Lösung in Hexan getropft. Die Lösung wurde auf -50 °C erwärmt und ca. 1 h gerührt, wobei sich ein Niederschlag, in einigen Fällen auch ein Öl, bildete. Dieser löste sich bei Zugabe von weiteren 10 mL THF, 4 mL (26.5 mmol) TMEDA und 0.6 mL (33 mmol) Wasser auf. Die Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Filtrat wurde auf ca. ein Drittel eingedunstet. Nach erneuter Filtration bildeten sich bei -18 °C farblose Nadeln von **1**, die mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Ausbeute: 500 mg (37%). Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus einer THF/Diethylether-Mischung (2:1) bei 5 °C erhalten. – Korrekte C,H,N-Analyse.

¹H-NMR (400 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = 3.92 (s, 2H; H₂O), 2.33 (s, 4H; CH₂ (TMEDA)), 2.17 (s, 12H; CH₃, (TMEDA)), 1.35 (s, 1H; CH); ¹³C-NMR (100.6 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ = 131.7 (CN), 58.5 (CH₂ (TMEDA)), 46.1 (CH₃ (TMEDA)), -1.5 (CH). IR(KBr) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2190 m, 2130 m, 2100 m (CN).

Eingegangen am 24. Juli 1991 [Z 4821]

CAS-Registry-Nummern:

1, 137516-88-2; [LiCH(CN)₂ · H₂O]₂, 137516-87-1; CH₂(CN)₂, 109-77-3.

- [1] a) D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 643; b) D. R. Armstrong, D. Barr, P. R. Raithby, P. von R. Schleyer, R. Snaith, D. S. Wright, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 185, 163; c) P. Mukulcik, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 452; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 428; d) Ein mit Ethanol komplexiertes Li-Nitronat: K. Klebe, K. H. Böhn, M. Marsch, G. Boche, *ibid.* **1987**, 99, 62 bzw. **1987**, 26, 78.
- [2] a) K. Jens, J. Kopf, N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1201; b) G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 373; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 373; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *ibid.* **1989**, 101, 1424; d) G. Boche, K. Harms, M. Marsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6925; e) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1307; f) G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 277; g) W. Hiller, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [3] J. Fatiadi, *Synthesis* **1978**, 165, 241.
- [4] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 456.
- [5] NMR-spektroskopische Bestimmungen der ¹³C-Spin-Gitter Relaxationszeiten ergaben für **1** einen Aggregationszustand von weniger als zehn Monomereinheiten.
- [6] Kristalldaten: C₉H₁₉LiN₄O, *M* = 206.2, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 8.292(2), *b* = 14.086(3), *c* = 11.315(2) Å, β = 104.55(3)°, *V* = 1279.2(5) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.071 Mg m⁻³, 4393 gesammelte (8.0° < 2θ < 55.0°), 2925 unabhängige und 2094 beobachtete Reflexe (*F* ≥ 3.0σ(*F*)), 212 verfeinerte Parameter, *R* = 0.053, *wR* = 0.045; alle Daten wurden auf einem Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer bei 153 K mit MoK_α (λ = 0.71073 Å)-Strahlung gesammelt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (SHELXTL PLUS) gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome hingegen isotrop, mit Ausnahme H1a und H2a, welche nach dem Reitermodell (*d*(NH) = 85 pm) in die Verfeinerung einbezogen wurden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55645, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 217.
- [8] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1964**, S. 281–282.
- [9] a) E. Kaufmann, J. Gose, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1989**, 8, 2577; b) C. Lambert, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] a) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; b) K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] E. Hirota, Y. Morino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 705.
- [12] a) N. W. Alcock, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, 27, 1682; b) S. Chomnilpan, R. Liming, R. Tellgren, *ibid.* **1977**, 33, 3954.
- [13] W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1972.
- [14] Zur ⁶Li, ¹H-HOESY-Spektroskopie siehe beispielsweise a) W. Bauer, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 970; b) W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, 26, 827.
- [15] C. Lambert, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.