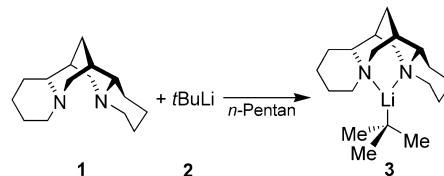


Monomere Butyllithiumverbindung**Molekülstruktur von [*t*BuLi-(*-*)-Spartein] im Festkörper: die erste monomere Butyllithiumverbindung****

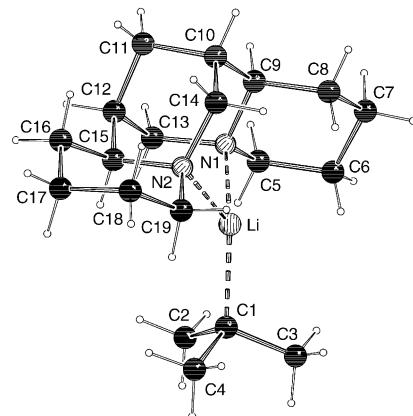
Carsten Strohmann,* Timo Seibel und Katja Strohfeldt

n-Butyllithium (*n*BuLi), *sec*-Butyllithium (*s*BuLi) und *tert*-Butyllithium (*t*BuLi) zählen zweifelsohne zu den wichtigsten Organolithiumverbindungen. Der hohe Aggregationsgrad dieser Verbindungen in Lösung und im Festkörper erschwert jedoch die Identifizierung der reaktiven BuLi-Spezies in Umsetzungen mit diesen Reagentien. Aus *n*-Pantan kristallisiert *n*BuLi als Hexamer, *t*BuLi als Tetramer,^[1] *n*BuLi und *t*BuLi kristallisieren in Gegenwart koordinierender Verbindungen als Tetramere bzw. Dimere.^[1,2] Gemischte Aggregate aus BuLi-Isomeren und Lithiumamiden oder -alkoxiden^[3] sowie aus BuLi-Isomeren und anderen Organolithiumverbindungen^[4] sind ebenfalls bekannt. Um die Interpretation von Reaktionen mit diesen Lithiumreagentien zu erleichtern – und gegebenenfalls ihre Reaktivität zu erhöhen – wird meist versucht, ihren Aggregationsgrad durch Zugabe koordinierender Lösungsmittel oder Verbindungen zu erniedrigen. Während das Vorliegen monomerer BuLi-Derivate in Lösung durchaus diskutiert wird, ist bisher keine entsprechende monomere Verbindung im Festkörper charakterisiert worden.^[5] Wir berichten im Folgenden über die Synthese von monomerem [*t*BuLi-(*-*)-Spartein] (**3**) und seine Molekülstruktur im Festkörper.

Bei der Untersuchung von Deprotonierungsreaktionen bemerkten wir, dass sich bei langsamem Erwärmen eines Gemisches aus *t*BuLi und (*-*)-Spartein in *n*-Pantan von -78 auf -50°C farblose, nadelförmige Kristalle bildeten, die sich bei weiterem Erwärmen in ein farbloses, amorphes Pulver umwandeln; diese Beobachtung ist typisch für eine temperaturabhängige Phasenumwandlung. Der farblose Feststoff löste sich bei Raumtemperatur in *n*-Pantan unter Bildung einer gelblichen Lösung. Bei -30°C kristallisierten aus dieser Lösung hellbraune, tafelförmige Kristalle von **3** (Schema 1). Die Gitterkonstanten beider Kristallformen waren identisch; die farblosen Nadeln zersetzen sich jedoch im Kühlgasstrom des Diffraktometers binnen ca. 1 h, während die hellbraunen Kristalle zwischen -30 und -100°C stabil waren. Darüber hinaus erwies sich die Titelverbindung **3** bei der experimentellen Manipulation als deutlich weniger empfindlich als $[(\text{BuLi})_4]$ oder $[(\text{BuLi}\cdot\text{OEt}_2)_2]$.

**Schema 1.** Synthese von [*t*BuLi-(*-*)-Spartein] (**3**).

3 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der chiralen Raumgruppe $C2$.^[6] Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül [*t*BuLi-(*-*)-Spartein] (Abbildung 1). Der Li-C1-Abstand ist mit $211.4(4)$ pm kleiner als die beobachteten

**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **3** im Kristall (SCHAKAL-Plot).^[10] Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Li-C1 211.4(4), Li-N1 206.2(3), Li-N2 206.2(3); N1-Li-N(2) 89.50(13), N1-Li-C1 126.87(16), N2-Li-C1 133.36(14), C4-C1-Li 112.30(15), C3-C1-Li 112.26(15), C2-C1-Li 110.35(15).

Li-C-Abstände von 217.4 – $219.4(6)$ pm in $[(\text{BuLi}\cdot\text{OEt}_2)_2]$,^[1] $221.5(11)$ – $222.7(9)$ pm in $[(\text{nBuLi}\cdot\text{tmeda})_2]$,^[2a] und $214.5(11)$ – $232.6(8)$ pm in $[(\text{nBuLi})_4\cdot\text{tmeda}]$.^[2] Ähnlich kleine Li-C-Abstände in Alkyllithiumverbindungen wurden bisher bei dilithiierten Systemen wie $[\text{Li}_2(\text{thf})_2(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$,^[7] $(209.6(29)$ – $211.3(30)$ pm) und monomeren, sterisch überfrachteten Verbindungen wie $[\text{Li}\{\text{C}(\text{SiMe}_3\text{Ph})_3\}(\text{thf})]$,^[8] $(212(2)$ pm) beobachtet. Die Abstände Li-N1 und Li-N2 von $206.2(3)$ und $206.2(3)$ pm sind ebenfalls etwas kleiner als in $[(\text{nBuLi})_4\cdot\text{tmeda}]$,^[2] $(213.1(8)$ pm) und in $[(\text{nBuLi}\cdot\text{tmeda})_2]$ $(220.9(12)$ – $222.3(10)$ pm). Für (*-*)-Spartein-koordinierte Organolithiumverbindungen wurden Li-N-Abstände zwischen 201.7 und 216.7 pm beobachtet; der Spartein-Ligand nahm im Festkörper jeweils die Konformation ein, die auch in **3** gefunden wurde.^[9] Die Koordinationszahl 3 für das Lithiumzentrum führt somit zu kurzen Li-C- und Li-N-Bindungen. Ungewöhnlich ist die leicht pyramidalisierte Umgebung des Lithiumzentrums in **3** (Winkelsumme am Li: 349.7°) als Folge der Abwinkelung der *tert*-Butylgruppe. Sterische Wechselwirkungen zwischen der *tert*-Butylgruppe und dem Spartein-Liganden – insbesondere mit dessen Methylengruppen C19, C6 und C5 – führen zu dieser Abwinkelung (kleine H···H-Abstände: $\text{H4a}\cdots\text{H19b} = 235.0$ pm, $\text{H4c}\cdots\text{H19b} = 244.4$ pm, $\text{H3c}\cdots\text{H6b} = 252.4$ pm und

[*] Dr. C. Strohmann, T. Seibel, K. Strohfeldt

Institut für Anorganische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4605
E-mail: mail@carsten-strohmann.de

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Graduiertenkolleg 690 und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

$\text{H}2\text{c}\cdots\text{H}5\text{b}=257.0\text{ pm}$). Der kleinste intermolekulare Abstand zum Lithiumzentrum ($\text{Li}\cdots\text{H}3\text{b}'=279.0\text{ pm}$) zeigt, dass keine bedeutenden intermolekularen Wechselwirkungen vorliegen.

Eine Energieminimierung von **3** mit DFT-Methoden (B3LYP/6-31+G(d)) bestätigt die röntgenstrukturanalytisch gefundene Konformation. Somit ist die Struktur im Kristall nicht durch Packungseffekte aufgezwungen.^[11] Der Versuch, einen stationären Punkt für ein C_2 -symmetrisches Dimer von **3** mit zentralem Li_2C_2 -Vierring zu finden, lieferte nur ein Minimum mit zwei getrennten Monomeren.

Die Titelverbindung ist nicht nur die erste BuLi-Verbindung, die im Festkörper monomer vorliegt, sondern auch das erste strukturell charakterisierte BuLi-Derivat mit einem (–)-Spartein-Liganden. Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse, da Kombinationen von *n*BuLi, *s*BuLi oder *t*BuLi mit (–)-Spartein zu kinetisch kontrollierten, diastereoselektiven Deprotonierungen eingesetzt werden;^[12] [*s*BuLi·(–)-Spartein] hat sich hierbei bisher als am Erfolgreichsten erwiesen. Entscheidend für diese Reagentien sind ihre Aggregation und Konformation, besonders im Hinblick auf für derartige Deprotonierungen relevante, eduktnahe Übergangszustände.^[13]

Der chirale (–)-Spartein-Ligand schirmt das Lithiumzentrum stark ab, sodass nur eine Molekülseite zur Koordination weiterer Liganden zur Verfügung steht. Eine potenzielle freie Koordinationsstelle entsteht durch die Abwinkelung der *tert*-Butylgruppe infolge sterischer Wechselwirkungen mit dem Spartein-Liganden. Das Kalottenmodell der Molekülstruktur von **3** im Kristall zeigt deutlich diese freie Koordinationsstelle mit chiraler Umgebung (Abbildung 2). Das Vorliegen von monomerem **3** im Festkörper

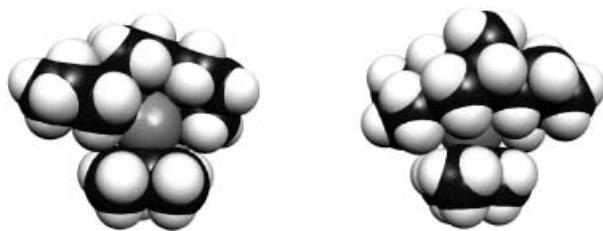


Abbildung 2. Kalottenmodell der Molekülstruktur von **3** im Kristall (zwei Ansichten).^[14]

bestätigt auch quantenchemische Studien von Wiberg und Bailey zu Deprotonierungen von *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-pyrrolidin mit *t*BuLi in Gegenwart von (–)-Spartein.^[15] Hierbei wurde ebenfalls ein monomeres [*t*BuLi·(–)-Spartein]-Addukt mit vorkoordiniertem *N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)-pyrrolidin als Modellverbindung angenommen. Bei diesen Studien entsteht das energetisch günstigste **3**-*N*-(*tert*-Butoxycarbonyl)pyrrolidin-Addukt unter Inversion des Lithiumzentrums von **3**. Dies setzt allerdings voraus, dass sich bei tiefer Temperatur auf der Zeitskala der Reaktion ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Wir versuchen zurzeit, die Struktur weiterer (–)-Spartein-Addukte einfacher Alkylli-thiumbasen im Festkörper aufzuklären. Die Ergebnisse erster DFT-Studien für [*s*BuLi·(–)-Spartein] und [*i*PrLi·(–)-Spar-

tein] deuten darauf hin, dass auch in diesen Fällen C_2 -symmetrische Dimere durch sterische Wechselwirkungen gegenüber den Monomeren energetisch benachteiligt sein sollten.

Experimentelles

50.0 mg (2.13×10^{-4} mol) (–)-Spartein wurden in 10 mL *n*-Pentan gelöst. Die Lösung wurde auf -78°C abgekühlt (Bildung eines (–)-Spartein-Niederschlags) und mit 13.0 μL (2.21×10^{-4} mol) einer 1.7 M Lösung von *t*BuLi in *n*-Pentan versetzt. Danach wurde die Reaktionsmischung über 5 h auf -50°C erwärmt. Dabei bildeten sich farblose, nadelförmige Kristalle von **3**. Der Feststoff löste sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder auf. Aus dieser gelblichen Lösung kristallisierte **3** bei -30°C in Form hellbrauner, tafelförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 71 %. ^1H -NMR (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 25°C): $\delta=0.82$ (s, 9 H; CH_3), 0.85–2.80 ppm (m, 26 H; (–)-Spartein). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 25°C): $\delta=24.7$ (CCH_3), 18.5, 24.8, 25.0, 25.3, 25.6, 28.3, 29.9 (CCH_2C), 35.2, 35.5 ($\text{NCHCH}(\text{CH}_2)_2$), 45.9, 53.2 (NCH_2CH_2), 57.3, 61.2 (NCH_2CH), 59.2, 67.1 ppm (NCH), $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ von *t*BuLi nicht gefunden. ^7Li -NMR (117 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, 25°C): $\delta=1.5$ ppm.

Eingegangen am 3. März 2003 [Z51308]

Stichwörter: Carbanionen · Chiralität · Lithium · Spartein · Strukturaufklärung

- [1] T. Kottke, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 619–621; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 580–582.
- [2] a) M. A. Nichols, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1568–1572; b) N. D. R. Barnett, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1573–1574.
- [3] a) M. A. Beswick, B. R. Elvidge, N. Feeder, S. J. Kidd, D. S. Wright, *Chem. Commun.* **2001**, 379–380; b) J. K. Brask, T. Chivers, G. P. A. Yap, *Chem. Commun.* **1998**, 2543–2544; c) R. P. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1261–1263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1215–1217; d) G. B. Deacon, C. M. Forsyth, N. M. Scott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2494–2501; e) A. Feustel, G. Müller, *Chem. Commun.* **2001**, 1024–1025; f) B. Goldfuss, S. I. Khan, K. N. Houk, *Organometallics* **1999**, *18*, 2927–2929; g) B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Rominger, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4299–4302; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 4133–4136; h) B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Rominger, H. Urtel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4456–4464; i) J. Jubb, P. Berino, S. Hao, S. Gambarotta, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3563–3566; j) B.-T. Ko, C.-C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7973–7977; k) M. Marsch, L. Lochmann, G. Boche, K. Harms, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 334–336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 308–310; l) J. Schneider, E. Popowski, H. Reinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 719–720; m) P. G. Williard, C. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11693–11694.
- [4] a) J. Arnold, V. Knapp, J. A. R. Schmidt, A. Shafir, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3273–3274; b) J. G. Donkervoort, J. L. Vicario, E. Rijnberg, J. T. B. H. Jastrzebski, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 463–467; c) K. Ruhlandt-Senge, J. J. Ellison, R. J. Wehmschulte, F. Pauer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11353–11357; d) C. Strohmann, B. C. Abele, *Organometallics* **2000**, *19*, 4173–4175; e) P. Wijkens, E. M. van Koten, M. D. Janssen, T. B. H. Jastrzebski, A. L. Spek, G. van Koten, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 239–242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 219–222; f) P. Wijkens, J. T. B. H. Jastrzebski, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Chem. Commun.* **1997**, 2143–2144.

- [5] a) W. Bauer, W. R. Winchester, P. v. R. Schleyer, *Organometallics* **1987**, *6*, 2371–2379; b) H. Luitjes, M. Schakel, M. P. Aarnts, R. F. Schmitz, F. J. J. de Kanter, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9977–9988.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **3**: $C_{19}H_{33}LiN_2$, $M_r = 298.43$, monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 18.169(9)$, $b = 9.418(4)$, $c = 12.328(7)$ Å, $\beta = 119.37(7)$ °, $V = 1838.4(15)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.078$ Mg m⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $T = 173$ K; eine hellbraune Tafel ($0.3 \times 0.3 \times 0.15$ mm³) wurde in einem Inertöl auf einem Stoe-IPDS-Diffraktometer montiert.^[16] Die Intensitäten wurden im Bereich $2\theta = 5\text{--}52$ ° gemessen. Von insgesamt 13347 Reflexen waren 3467 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0593$). Die Struktur wurde gegen F^2 anisotrop verfeinert (G. M. Sheldrick, SHELLXS-97, Universität Göttingen, **1997**): $R_1 = 0.0370$, $wR_2 = 0.0817$ (alle Daten). CCDC-204440 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [7] A. Sekiguchi, T. Nakanishi, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3748–3750.
- [8] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1390–1391.
- [9] a) G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1887–1894; b) L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W. P. Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 105–113; c) I. Hoppe, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2328–2330; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2158–2160; d) B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 80–81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 79–80; e) B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, Z. *Kristallogr.* **1999**, *214*, 511–512; f) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338–339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321–323; g) R. I. Papasergio, B. W. Skelton, P. Twiss, A. H. White, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1161–1172; h) D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2600–2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2522–2524.
- [10] E. Keller, SCHAKAL99, A Computer Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Universität Freiburg, **1999**.
- [11] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**; Energieminimierung von **3**: B3LYP/6-31+G(d)//B3LYP/6-31+G(d); Summe der elektronischen Energien = -862.162624 Hartree; Summe der elektronischen und Nullpunktsenergien = -861.640739 Hartree.
- [12] a) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376–2410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282–2316; b) A. Basu, S. Thayumanavan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 740–763; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 716–738; c) NMR-Studie zu dimerem iPrLi-(—)Spartein-Diethylether-Komplex: D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5872–5873.
- [13] K. B. Wiberg, W. F. Bailey, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2211–2213; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2127–2129.
- [14] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, Swiss Center for Scientific Computing, MOLEKEL 4.0, Manno (Schweiz), **2000**.
- [15] a) K. B. Wiberg, W. F. Bailey, *J. Mol. Struct.* **2000**, *556*, 239–244; b) K. B. Wiberg, W. F. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8231–8238.
- [16] D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 171–178; b) T. Kottke, R. J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 465–468; c) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615–619.