

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXVIII<sup>1)</sup>

## Darstellung und Kristallstruktur von Allyllithium-*N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin, $C_3H_5Li \cdot tmeda$

Hajo Köster und Erwin Weiss\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 22. Februar 1982

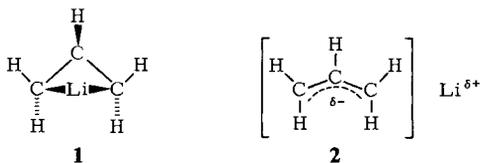
Die Titelverbindung wurde aus Allyllithium und *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) dargestellt und ihre Struktur röntgenographisch bestimmt (orthorhombische Raumgruppe  $Cmc2_1$ ,  $Z = 8$ , 285 Reflexe,  $R = 0.102$  ohne H-Atome). Die endständigen C-Atome der Allyl-Gruppen sind an die Li-Atome unter Ausbildung von Polymerketten  $\cdots C_3H_5[LiC_3H_5]_nLi \cdots$  gebunden. Zusätzlich ist jedes Li-Atom von einem tmeda-Chelatliganden koordiniert. Der untersuchte Kristall zeigte fehlgeordnete Allyl- und tmeda-Gruppen.

### Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXVIII<sup>1)</sup>

#### Preparation and Crystal Structure of Allyllithium-*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine, $C_3H_5Li \cdot tmeda$

The title compound has been prepared from allyllithium and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (tmeda) and its structure determined by X-ray diffraction methods (orthorhombic space group  $Cmc2_1$ ,  $Z = 8$ , 285 reflections,  $R = 0.102$  omitting H atoms). The terminal C atoms of the allyl groups are linked to Li atoms forming polymeric chains  $\cdots C_3H_5[LiC_3H_5]_nLi \cdots$ . In addition each Li atom is coordinated to a chelating tmeda ligand. The crystal investigated showed disorder in the allyl and tmeda groups.

Im Allyl-Anion liegt das einfachste delokalisierte Carbanion vor. Daher wurde die Struktur des Allyllithiums schon mehrfach theoretisch und spektroskopisch untersucht. Ab initio-Berechnungen<sup>2)</sup> für das isolierte hypothetische  $C_3H_5Li$ -Molekül ergeben ein Energieminimum für die Geometrie **1**. Im festen oder gelösten Zustand ist jedoch eine Assoziation bzw. Assoziation und Solvataion der Moleküle zu erwarten. Nach Molmassebestimmungen ist Allyllithium in THF vorwiegend monomer, in Diethylether jedoch stark assoziiert ( $n = 2$  bis 12 bei 0.1 M bis 1.6 M)<sup>3,4)</sup>.



Aufschlußreicher sind die NMR-Spektren. In THF zeigen die Protonen bei  $-87^{\circ}\text{C}$  ein  $\text{ABB}'\text{CC}'$ -Spektrum<sup>5)</sup>, das oberhalb von  $-51^{\circ}\text{C}$  zu einem  $\text{AB}_4$ -Spektrum koalesziert. Für den untersuchten Temperaturbereich  $-100$  bis  $+60^{\circ}\text{C}$  kann hieraus auf ein im wesentlichen delokalisiertes Allyl-Anion **2** geschlossen werden.

Von mehreren  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen<sup>6-10)</sup> seien hier nur diejenigen von *Schlosser* und *Stähle*<sup>9,10)</sup> genannt, nach denen  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$  in THF einen verzerrten  $\pi$ -Komplex bildet. Völlig symmetrische  $\pi$ -Komplexe bilden Allyl-Anionen dagegen mit den größeren Alkali-Kationen. Ferner sei erwähnt, daß das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weder durch Zugabe des Komplexliganden  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin (tmeda) noch durch einen Wechsel des Lösungsmittels von THF zu Ether beeinflusst wird<sup>6)</sup>.

Eine Untersuchung der Festkörperstruktur von Allyllithium erschien daher von besonderem Interesse. Da sich von nicht-solvatisiertem  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li}$  keine Einkristalle gewinnen lassen, wurden wie in zahlreichen ähnlichen Fällen die Untersuchungen mit dem Addukt  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Li} \cdot \text{tmeda}$  ausgeführt. Leider stand für die röntgenographischen Messungen nur ein Kristall mäßiger Qualität zur Verfügung, der zudem statistische Fehlordnung der Allyl- und tmeda-Gruppen zeigte und auch keine H-Atomlagen lieferte. Dennoch lassen sich aus den Ergebnissen die grundsätzlichen Bindungs- und Koordinationsverhältnisse entnehmen.

### Röntgenstrukturuntersuchung \*)

Ein durch Abkühlen einer gesättigten Lösung auf  $+5^{\circ}\text{C}$  gewonnener Einkristall ( $0.2 \times 0.3 \times 0.3$  mm) der Titelverbindung wurde mit einem rechnergesteuerten Diffraktometer ( $\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik,  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung) bis  $2\Theta = 50^{\circ}$  vermessen. Bedingt durch die geringe Kristallqualität und Zersetzungserscheinungen während der Messung konnten nur 285 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe registriert werden.

Daraus ergaben sich folgende Daten:

Orthorhombische Raumgruppe  $Cmc2_1$ ,  $a = 1342.4(5)$ ,  $b = 799.8(3)$ ,  $c = 1102.4(7)$  pm,  $V = 1.1836 \times 10^9$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$  (asymmetr. Einheit =  $\frac{1}{2} \text{C}_3\text{H}_5\text{Li} \cdot \text{tmeda}$ ),  $\rho_{\text{röntg.}} = 0.921$  gm<sup>-3</sup>.

Die Strukturlösung erfolgte mittels Direktmethoden (MULTAN<sup>11)</sup>), die Verfeinerung mit LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-Synthesen (Programmsystem SHEL 76<sup>12)</sup> bis  $R = 0.102$  (ungewichtet) und  $R = 0.079$  (gewichtet). Für Li, C und N wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet, H-Atome blieben unberücksichtigt.

In Tab. 1 sind die Atomparameter, in Tab. 2 die wichtigsten Atomabstände und Winkel angegeben.

Wie aus Abb. 1 und 2 ersichtlich ist, liegen im Kristall Polymerketten  $\cdots \text{C}_3\text{H}_5[\text{LiC}_3\text{H}_5]_n\text{Li} \cdots$  in Richtung der  $c$ -Achse vor. Anders als in THF-Lösung bildet die Titelverbindung also keine  $\pi$ -Komplexe, sondern die Li-Atome koordinieren jeweils zwei endständige Allyl-C-Atome. Mit dem zusätzlichen Chelatliganden tmeda erreicht jedes Li-Atom eine pseudotetraedrische Koordination, ähnlich wie in zahlreichen anderen untersuchten Li- und Mg-Organen, z. B. Lit.<sup>13-17)</sup>.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 151, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomlagen und Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen von Allyllithium · tmeda

| Atom | x/a         | y/b        | z/c        | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> |
|------|-------------|------------|------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Li   | 0.0000      | 0.6072(24) | 0.7811(49) | 0.123(18)       | 0.074(13)       | 0.108(16)       | 0.0*            | 0.0*            | -0.035(23)      |
| C(1) | 0.0000      | 0.4245(36) | 0.9321(23) | 0.314(45)       | 0.147(21)       | 0.041(8)        | 0.0*            | 0.0*            | -0.033(12)      |
| C(2) | 0.0438(30)  | 0.4759(42) | 1.0198(37) | 0.345(62)       | 0.073(20)       | 0.086(16)       | -0.025(25)      | 0.038(35)       | -0.008(14)      |
| C(3) | 0.0000      | 0.5815(28) | 1.1238(40) | 0.221(32)       | 0.073(13)       | 0.183(26)       | 0.0*            | 0.0*            | 0.086(17)       |
| N    | -0.1103(6)  | 0.8086(9)  | 0.7763(31) | 0.103(6)        | 0.071(4)        | 0.152(8)        | 0.011(5)        | 0.014(13)       | -0.033(10)      |
| C(4) | -0.1807(21) | 0.8154(38) | 0.6683(38) | 0.228(32)       | 0.226(25)       | 0.228(28)       | -0.003(20)      | -0.102(28)      | 0.003(22)       |
| C(5) | -0.1733(15) | 0.7921(28) | 0.8878(33) | 0.138(17)       | 0.189(19)       | 0.159(17)       | 0.084(14)       | 0.104(15)       | 0.007(13)       |
| C(6) | -0.0491(7)  | 0.9533(11) | 0.7601(40) | 0.125(8)        | 0.069(6)        | 0.411(29)       | -0.012(6)       | -0.088(20)      | 0.055(16)       |

Die Temperaturfaktoren haben die Form:

$$T = \exp[-2\pi^2(a^*2U_{11} + b^*2U_{22} + c^*2U_{33} + 2a^*b^*h^*kU_{12} + 2a^*c^*h^*lU_{13} + 2b^*c^*k^*lU_{23})];$$

[U<sub>ij</sub> in 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>]

\* Die Schwingungsparameter U<sub>12</sub> und U<sub>13</sub> können bei denjenigen Atomen, die auf einer Spiegelebene liegen, nicht freigegeben werden.

Tab. 2. Abstände (pm) und Winkel (Grad) in Allyllithium · tmeda

| Atome      | Abstand   | Atome          | Winkel    |
|------------|-----------|----------------|-----------|
| Li-C(1)    | 221.5(42) | C(1)-C(2)-C(3) | 126.7(34) |
| Li-C(3)    | 229.9(39) | Li-C(1)-C(2)   | 112.2(25) |
| C(1)-C(2)  | 120.5(32) | C(4)-N-C(5)    | 106.3(9)  |
| C(2)-C(3)  | 154.1(36) | C(4)-N-C(6)    | 103.3(22) |
| N-Li       | 218.9(16) | C(5)-N-C(6)    | 120.2(19) |
| N-C(4)     | 152.1(23) | N-Li-N         | 85.2(8)   |
| N-C(5)     | 151.3(18) |                |           |
| N-C(6)     | 143.0(13) |                |           |
| C(6)-C(6') | 131.9(19) |                |           |

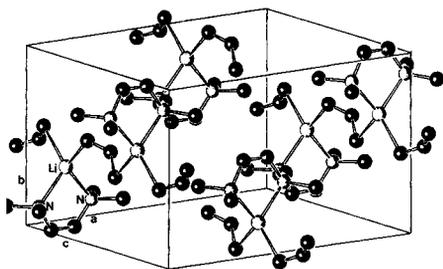


Abb. 1. Allyllithium · tmeda (Elementarzelle perspektivisch) (links)

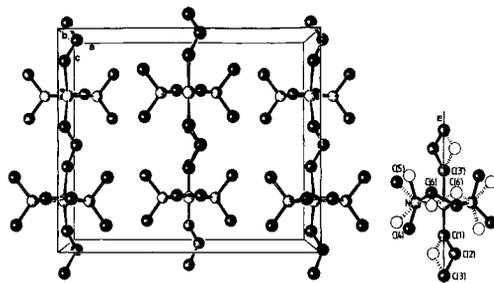


Abb. 2. Allyllithium · tmeda (Elementarzelle perspektivisch, Blickrichtung parallel b-Achse; rechts Atombezeichnung und Fehlordnung bezüglich der Spiegelebene m) (rechts)

Die Li · tmeda-Ringe werden von Spiegelebenen senkrecht geschnitten und erscheinen demnach planar (Abb. 1 und 2). Wie in vergleichbaren Fällen<sup>13-17</sup> sind sie jedoch sicher gewellt; die beobachtete höhere Symmetrie sowie der zu kurze C(6)-C(6')-Abstand werden durch eine statistische Fehlordnung zweier Konformationen (Abb. 2) hervorgerufen.

Auch die Atome der Allyl-Gruppen sind fehlgeordnet und besetzen bezüglich der Spiegelebenen statistisch verteilte Lagen. Wahrscheinlich liegen auch die terminalen Atome C(1) und C(3) nicht exakt auf den Spiegelebenen (m).

Eine weitergehende Atomlagenverfeinerung erschien mit dem relativ kleinen Datensatz nicht sinnvoll. Die mitgeteilten Atomlagen und Abstände sind wahrscheinlich mit größeren Fehlern behaftet als sich rein rechnerisch ergibt. Davon scheinen besonders die beiden C – C-Abstände in den Allyl-Gruppen betroffen zu sein; ihre Abstände sollten sich bei einem delokalisierten Allyl-System kaum unterscheiden.

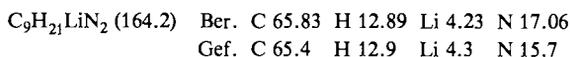
Es sei erwähnt, daß in der Verbindung (Hexatrien-Dianion)-bis(lithium-tmeda),  $C_6H_8(Li \cdot tmeda)_2$ , eine Struktur mit zwei Allyl-Systemen vorliegt, welche die beiden Li-tmeda-Gruppen als  $\pi$ -Komplex koordinieren<sup>18)</sup>. Eine kettenförmige Anordnung wie in der Titelverbindung wäre hier aus stöchiometrischen und räumlichen Gründen auch nicht möglich.

Wahrscheinlich besteht energetisch kein großer Unterschied zwischen einer kettenförmigen und einer  $\pi$ -gebundenen Struktur des solvatisierten Allyllithiums. Es wäre dann denkbar, daß die in Diethylether beobachtete Assoziation (n = 2 bis 12) durch die Ausbildung entsprechender Ketten oder Ringe zustande kommt.

Herrn Dr. J. Kopf, Univ. Hamburg, sind wir für die Diffraktometer-Messungen zu Dank verpflichtet. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Sachmittel.

## Experimenteller Teil

*Allyllithium-N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin*: Allyllithium<sup>19)</sup> (0.595 g, 16.5 mmol) wurde unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in 25 ml getrocknetem Hexan aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 1.920 g (16.5 mmol) tmeda in 30 ml Hexan versetzt, worauf das Allyllithium in Lösung ging. Nach Filtrieren wurde die Lösung auf ca. –78 °C abgekühlt und die auskristallisierte Titelverbindung in der Kälte abfiltriert. Ausb. 1.46 g (58 %).



Kristalle für die röntgenographischen Untersuchungen wurden aus einer auf 5 °C gekühlten Hexanlösung erhalten.

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteil.: B. Schubert, U. Behrens und E. Weiss, Chem. Ber. **114**, 2640 (1981).

<sup>2)</sup> T. Clark, E. D. Jemmis, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley und J. A. Pople, J. Organomet. Chem. **150**, 1 (1978), und dort zit. Lit.

<sup>3)</sup> P. West, R. Waack und J. I. Purmort, J. Am. Chem. Soc. **92**, 840 (1970).

<sup>4)</sup> G. R. Brubaker und P. Beak, J. Organomet. Chem. **136**, 147 (1977).

<sup>5)</sup> P. West, J. I. Purmort und S. V. McKinley, J. Am. Chem. Soc. **90**, 797 (1968).

<sup>6)</sup> T. B. Thompson und W. T. Ford, J. Am. Chem. Soc. **101**, 5459 (1979).

<sup>7)</sup> J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 29 (1974).

<sup>8)</sup> S. Brownstein, S. Bywater und D. J. Worsfold, J. Organomet. Chem. **199**, 1 (1980).

<sup>9)</sup> M. Schlosser und M. Stähle, Angew. Chem. **92**, 497 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 487 (1980).

<sup>10)</sup> M. Stähle und M. Schlosser, J. Organomet. Chem. **220**, 277 (1981).

- 11) Modifiziertes Programmsystem MULTAN nach G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, Acta Crystallogr., Sect. A **27**, 368 (1971), von P. Main, M. M. Woolfson und L. Lessinger, University of York, England, und G. Germain und J. P. Declercq, Université de Louvain, Belgien.
- 12) G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.
- 13) T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. **114**, 209 (1981).
- 14) T. Greiser, J. Kopf, D. Thoennes und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **191**, 1 (1980).
- 15) D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. **111**, 3726 (1978).
- 16) D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. **111**, 3157 (1978).
- 17) D. Thoennes und E. Weiss, Chem. Ber. **111**, 3381 (1978).
- 18) S. L. Arora, R. B. Bates, W. A. Beavers und R. S. Cutler, J. Am. Chem. Soc. **97**, 6271 (1975).
- 19) D. Seyferth und M. A. Weiner, J. Organomet. Chem. **26**, 4797 (1961).

[47/82]