

Synthese und Kristallstruktur von Di- μ_3 -bromo-di- μ_3 -cyclopropyl-tetralithium-Tetrakis(diethylether): Ein Beitrag zum Problem des „Salz-Effekts“ bei Lithiumorganyle

Hubert Schmidbaur*, Annette Schier und Ulrich Schubert

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 13. September 1982

Aus Lösungen der Produkte der Reaktion von Cyclopropylbromid mit Lithiummetall in Diethylether läßt sich ein kristallines Material $2 \text{LiBr} \cdot 2 \text{c-C}_3\text{H}_5\text{Li} \cdot 4 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (**1**) isolieren, das bei Raumtemperatur seinen Ethergehalt verliert und in ein etherunlösliches, aber in Tetrahydrofuran lösliches, amorphes Präparat übergeht. Das Massenspektrum dieser pyrophoren etherfreien Substanz zeigt nur Fragmente der LiBr-freien Aggregate $(\text{C}_3\text{H}_5)_m\text{Li}_n$. – Die Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung **1** ergibt isolierte Gerüst-Einheiten aus vier Lithiumatomen in der Form eines verzerrten Tetraeders. Die vier Flächen dieses Tetraeders sind von zwei Bromatomen und zwei Cyclopropylresten überbrückt, und an jedes Lithiumatom ist das Sauerstoffatom eines Diethylether-Moleküls koordiniert. Die Orientierung der Cyclopropanringe relativ zur zugehörigen Li_3 -Tetraederfläche ist ekliptisch. Aus dieser Anordnung heraus wird eine Wechselwirkung der Wasserstoffatome an den CH_2 -Gruppen mit den Lithiumatomen möglich. Auf die Beteiligung des Lithiumhalogenids an der Cluster-Bildung ist das veränderte Reaktionsverhalten salzhaltiger Lithiumalkyle zurückzuführen.

Synthesis and Crystal Structure of Di- μ_3 -bromo-di- μ_3 -cyclopropyl-tetralithium-Tetrakis(diethylether). A Contribution to the "Salt Effect" Problem with Organolithium Compounds

From solutions of the products of the reaction between cyclopropyl bromide and lithium metal in diethyl ether a crystalline material $2 \text{LiBr} \cdot 2 \text{c-C}_3\text{H}_5\text{Li} \cdot 4 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (**1**) is isolated. **1** loses its solvate ether already at room temperature and is transformed into an ether-insoluble, but tetrahydrofuran-soluble amorphous product. The mass spectrum of this pyrophoric ether-free substance shows only fragments of LiBr-free aggregates $(\text{C}_3\text{H}_5)_m\text{Li}_n$. – The x-ray structure analysis of the title compound **1** reveals a skeleton of four lithium atoms in the form of a distorted tetrahedron. The four faces of the tetrahedron are capped by two bromine atoms and by two cyclopropyl groups, and to each lithium atom an oxygen atom of a diethyl ether molecule is coordinated. The orientation of the cyclopropane rings relative to their corresponding Li_3 face is eclipsed. In this conformation an interaction of CH_2 hydrogen atoms with the lithium atoms is favoured. The abnormal reactivity of salt-containing lithium alkyls is thus originating from the direct participation of the lithium halide in the cluster formation.

Die Struktur von und die Bindungsverhältnisse in Lithiumorganyle gehören zu den reizvollsten Problemen der Metallorganischen Chemie^{1–6)}. Seit der Entdeckung dieser hochreaktiven Reagenzien^{7,8)} wurden immer wieder größte Anstrengungen zu ihrer strukturellen Charakterisierung unternommen, doch kennt man bis heute noch kaum mehr als ein halbes Dutzend gesicherter Kristallstrukturen^{9–18)} der einfachen Prototypen. Die Strukturen der höher aggregierten Spe-

zies sind im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, daß die jeweiligen organischen Reste über den Dreiecksflächen eines Tetraeders oder Oktaeders aus Lithiumatomen angeordnet sind.

In dieser beschränkten Palette fehlte bisher auch Cyclopropyllithium, dem wegen der besonderen Gegebenheiten am dreigliedrigen Ring ein spezielles Interesse gelten muß. Die Rolle der Cyclopropylreste als Bestandteile von Mehrzentren-Elektronenmangel-Verbindungen ist nur bei dimeren Aluminiumalkylen genauer bekannt und in einem Fall röntgenographisch aufgeklärt¹⁹⁾. Dabei kam u. a. eine überraschende Präferenz des Cyclopropylrestes zur Brückenbildung zu Tage. Der Fall, daß die Cyclopropylgruppe in einer Vierzentren-Zweielektronen-Bindung drei Metalle verbrückt, ist noch nicht verwirklicht.

Cyclopropyllithium, dargestellt aus Cyclopropylchlorid²⁰⁾ oder -bromid²¹⁾ und Lithiummetall oder aus Tetracyclopropylzinn und *n*-Butyllithium, ist in verschiedenen Lösungsmitteln deutlich beständiger als andere verzweigt-kettige Lithiumalkyle^{21,22)}.

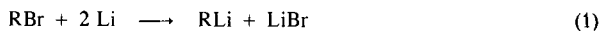
Der Assoziationsgrad der etherfreien²¹⁾ oder etherhaltigen Präparate in Lösung und die Solvation sind nicht untersucht worden, und auch die Oligomerie im Gaszustand wurde noch nicht studiert, z. B. mit Massenspektrometrie.

Einfache Lithiumalkyle, wie Methyl- oder Ethyllithium, sind bekanntlich im festen Zustand tetramer^{9,10)}. Diese Oligomerie von CH_3Li wird in Lösung selbst bei Gegenwart starker Donatoren beibehalten^{1-6,9,23)}. Wie aber über die kolligativen Eigenschaften übereinstimmend festgestellt werden kann, liegt $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ in Lösung meist als Hexamer²⁴⁾ vor, und die Massenspektren belegen diesen Assoziationsgrad auch für den Gaszustand²⁵⁾. *tert*-Butyllithium²⁶⁾ und (Trimethylsilyl)methylithium²⁷⁾ sind dagegen wieder tetramer in Gas- und Lösungszustand. Für *n*-Butyllithium und andere höherkettige *n*-Alkylithium-Verbindungen ist eine hexamere Struktur diskutiert worden, deren Bauprinzip auch über Li-H-C-Brücken zu deuten sein soll²⁸⁾. Die Bedeutung der letzteren ist aber nicht gesichert^{4,11)}, da die schwingungs- und NMR-spektroskopischen Daten nur indirekte Schlüsse zulassen²⁸⁾.

Ein zusätzliches Problem bei der Systematisierung struktureller Gegebenheiten von Lithiumorganylen stellen die zweifellos häufiger als vermutet auftretenden Mischverbindungen, vor allem mit Lithiumhalogeniden und Lithiumalkoholaten dar, über deren Natur überhaupt noch keine Strukturinformation vorliegt.

Solche Verbindungen spielen jedoch nicht zuletzt auch in der Praxis eine sehr große Rolle. So wurde schon früh festgestellt, daß Phenyllithium²⁹⁾ und Butyllithium³⁰⁾ in Gegenwart von Lithiumbromid oder -iodid stark an Reaktivität einbüßen. In Umsetzungen von Lithiumorganylen, bei denen Lithiumhalogenide entstehen, kommt es zur Selbsthemmung der Reaktion^{31,23)}.

Davon sind auch metallalkyl-initiierte Polymerisationsreaktionen betroffen³²⁾. Hier sollte nicht übersehen werden, daß die meisten Lithiumorganyle aus organischen Halogeniden mit Lithiummetall gewonnen werden, so daß prinzipiell zunächst Lithiumhalogenid sogar in stöchiometrischen Mengen zugegen ist, z. B. gemäß (1).

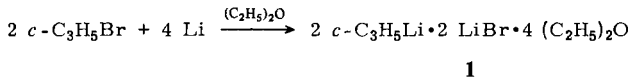


Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die hier eventuell auftretenden Mischverbindungen zu isolieren und strukturell zu erkennen. So haben *West* und *Mitarb.*³³⁾ aus Lösungen in Kohlenwasserstoffen einen 1:1-Komplex aus *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und LiBr isoliert, und *Kocheshkov* und *Mitarb.*³⁴⁾ konnten u. a. Etherate der Zusammensetzung $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{LiX} \cdot 2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ kristallisieren. Für letztere wurde über ebullioskopische Studien im übrigen doppeltes Formelgewicht wahrscheinlich gemacht³⁵⁾. Sowohl *Wittig* als auch *Kocheshkov* hatten schon früher für die kristalline Phenyllithium/Lithiumhalogenid-Kombination die 2:1-Stöchiometrie gefunden^{36,37)}, doch weisen Arbeiten von *Batalov*³⁸⁾ für den Lösungszustand auf ein 1:1-Verhältnis hin. Bei Gemischen von Lithiumorganylen mit Lithiumalkoholaten kommt es zu ähnlichen Addukten^{39,40)}.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun über die Synthese und strukturelle Charakterisierung des 2:2:4-Addukts aus Cyclopropyllithium, Lithiumbromid und Diethylether, in dem erstmals die Konstitution einer Lithiumorganyl/Lithiumhalogenid-Mischverbindung festgelegt werden konnte. In ihr ist überdies die Bindungsbeziehung des Cyclopropylrests zu einer Metall-Dreiecksfläche von Interesse, die bisher nicht bekannt gewesen war. Diese Untersuchungen schließen an Studien über den Bindungszustand des Cyclopropylid-Carbanions in Phosphor-Yliden^{41,42} und über den „Salzeffekt“ bei Yliden^{43–46} an, insbesondere auch bei Cyclopropyliden^{47,48}.

Darstellung und Eigenschaften der Titelverbindung 1

Die konventionelle Synthese für Cyclopropyllithium sieht die Umsetzung von Cyclopropylbromid mit metallischem Lithium in Diethylether vor^{21,22}. Die dabei entstehenden Lösungen scheiden nach Filtrieren und Kühlen auf -25°C große farblose Nadeln ab, die durch vorsichtiges Dekantieren abgetrennt werden können und aus der Titelverbindung **1** bestehen.



1 ist bei Raumtemperatur nur unter dem Partialdruck von Diethylether beständig. Die Kristalle zerfallen sofort zu amorphem, weißem Staub, wenn z. B. mit trockenem Stickstoff längere Zeit begast wird, oder wenn die Präparate einem Vakuum ausgesetzt werden.

Die verbleibenden Materialien sind dann etherfrei und lassen sich nicht mehr in Diethylether lösen, werden aber von Tetrahydrofuran unter Selbsterwärmung aufgelöst.

Die so erhaltenen Tetrahydrofuran-Lösungen zeigen im ^1H -NMR-Spektrum die erwarteten Multiplettsignale der Cyclopropylgruppen²², von denen zumindest das CH-Signal als Triplet von Triplets nach erster Ordnung interpretierbar ist. Im ^1H -entkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum treten neben den THF-Resonanzen die beiden Signale für CH- und CH_2 -Gruppen des C_3H_5 -Rings bei -9.23 bzw. $+2.73$ ppm auf. Im ^1H -gekoppelten Spektrum wird das CH-Signal zum Dublett, das CH_2 -Signal zum Triplet aufgespalten, $^1J(\text{CH})$ beträgt 104.50 bzw. 155.27 Hz. In den Massenspektren (Elektronenstoßquelle) des im Vakuum von flüchtigen Anteilen befreiten Pulvers findet sich kein Molekülpeak für etherfreies **1**, sondern es werden mit sehr kleiner Intensität Ionen registriert, die sich Aggregaten der Formeln R_6Li_5^+ (281), R_5Li_6^+ (247), $\text{R}_4\text{Li}_6\text{H}^+$ (207), (183), R_3Li_4^+ (151) u. a. zuordnen lassen. Dieser Abbau entspricht den z. B. bei $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ gefundenen Verhältnissen²⁵, wenn man davon ausgeht, daß nach Abziehen des Ethers auch bei **1** eine separate Aggregation von RLi und LiBr eintritt ($\text{R} = c\text{-C}_3\text{H}_5$). Bromhaltige Ionen treten im Massenspektrum nämlich nicht mehr auf. Basispeak ist $m/e = 42$, C_3H_6^+ (100%). Alle oben genannten Ionen haben relative Häufigkeiten unter 1%.

Sowohl die intakten Kristalle von **1** als auch das etherfreie weiße Pulver sind extrem pyrophor und entzünden sich sofort an der Luft. **1** muß unter Schutzgas, am besten unterhalb 0°C gelagert und gehandhabt werden, wobei im Gefäß der Dampfdruck der Mutterlauge aufrechterhalten werden sollte. Nur auf diese Weise war auch der Transfer in Kapillaren zur Röntgenstrukturanalyse möglich.

Struktur von 1

Der Komplex ist aus diskreten Einheiten aufgebaut, die untereinander keine nennenswerten zwischenmolekularen Kontakte zeigen. Das Grundgerüst jeder dieser Einheiten ist ein verzerrtes Tetraeder aus Lithiumatomen, das in Li1 – Li1* eine sehr lange, in Li2 – Li2* eine sehr kurze Kante besitzt (Abb. 1 und Tab. 1). Durch die Mitten dieser

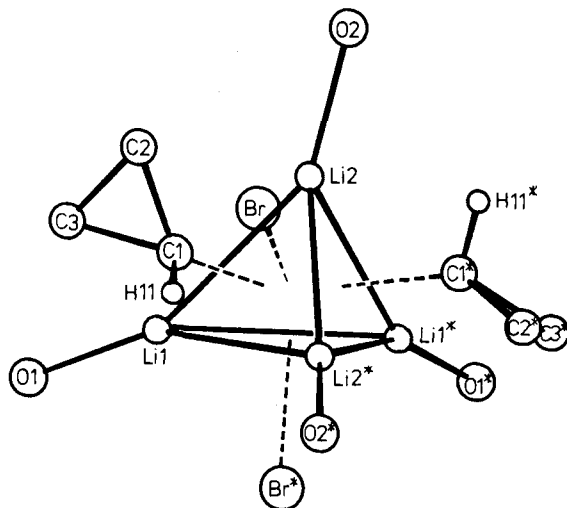


Abb. 1. Ansicht von 1. Die Ethylgruppen der Ether-Moleküle und die Wasserstoffatome der Cyclopropyl-CH₂-Gruppen sind nicht gezeichnet

Tab. 1. Eine Auswahl wichtiger Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) in 1

C1–Li1	220(2)	Li1*–Li1–Li2	56.9(5)	O1–Li1–Br	107.0(7)
C1–Li2	230(2)	Li1*–Li1–Li2*	56.1(5)	O1–Li1–Br*	110.7(8)
C1–Li2*	226(2)	Li2–Li1–Li2*	52.3(5)	O1–Li1–C1	127.8(9)
Br–Li1	260(2)	Li1–Li2–Li1*	67.0(6)	Br–Li1–Br*	100.4(4)
Br–Li1*	258(2)	Li1–Li2–Li2*	64.4(6)	Br–Li1–C1	105.4(7)
Br–Li2	257(2)	Li1*–Li2–Li2*	63.3(6)	Br*–Li1–C1	102.3(7)
Li1...H31	216	C2–C1–C3	60.1(8)	O2–Li2–Br	107.5(7)
Li2...H21	226	Li1–C1–Li2	79.8(6)	O2–Li2–C1	107.2(7)
Li1–Li1*	321(3)	Li1–C1–Li2*	81.7(6)	O2–Li2–C1*	124.5(8)
Li1–Li2	289(2)	Li2–C1–Li2*	68.2(6)	Br–Li2–C1	103.1(6)
Li1–Li2*	292(2)	Li1–Br–Li1*	76.6(5)	Br–Li2–C1*	100.9(6)
Li2–Li2*	256(2)	Li1–Br–Li2	68.0(5)	C1–Li2–C1*	111.4(7)
Li1–O1	196(2)	Li2–Br–Li1*	69.0(5)		
Li2–O2	197(2)				
C1–C2	147(2)				
C1–C3	149(1)				
C2–C3	148(2)				

* = 0.5-x, y, 0.5-z

beiden Kanten verläuft eine kristallographische zweizählige Drehachse, so daß die verbleibenden vier Tetraederkanten sich in zwei gleichlange Paare aufgliedern ($\text{Li1} - \text{Li2}$ und $\text{Li1} - \text{Li2}^*$ bzw. $\text{Li1}^* - \text{Li2}$ und $\text{Li1}^* - \text{Li2}^*$, vgl. Tab. 1).

Über den Dreiecksflächen $\text{Li1} - \text{Li1}^* - \text{Li2}$ und $\text{Li1} - \text{Li1}^* - \text{Li2}^*$, denen die „lange“ Kante $\text{Li1} - \text{Li1}^*$ gemeinsam ist, liegt in einem Abstand von 191 pm über dem Dreieckszentrum symmetrieäquivalent je ein Bromatom (Br und Br^*). Die drei $\text{Li} - \text{Br}$ -Abstände unterscheiden sich mit 257(2), 258(2) bzw. 260(2) pm nicht signifikant.

Über den übrigen beiden Dreiecksflächen, denen die „kurze“ $\text{Li2} - \text{Li2}^*$ -Kante gemeinsam ist, liegt wiederum nahezu zentrisch das Kohlenstoffatom C1 bzw. C1^* des Cyclopropanrings, mit $\text{Li} - \text{C}$ -Abständen von 220(2), 226(2) und 230(2) pm. Die Cyclopropanringe sind relativ zur zugehörigen Dreiecksfläche aus Lithiumatomen so angeordnet, daß die Kante $\text{C2} - \text{C3}$ etwa parallel zur Kante $\text{Li1} - \text{Li2}$ liegt. (Aus Symmetriegründen gilt das gleiche für $\text{C2}^* - \text{C3}^*$ und $\text{Li1}^* - \text{Li2}^*$.) Überraschend ist die Konformation für die Beziehung Lithiumdreieck-Cyclopropan als Atom-Atom-Konformation („ekliptisch“) zu interpretieren, was aus Abb. 2 deutlich hervorgeht: C2 liegt in der Projektion über Li2 , C3 über Li1 , und die Projektion der $\text{C1} - \text{H11}$ -Bindung auf die Li_3 -Fläche ist auf Li2^* gerichtet. Diese Konformation bringt notwendigerweise auch die *endo*-Wasserstoffatome an C2 und C3 (bzw. C2^* und C3^*) in die nähere Umgebung der darunterliegenden Lithiumatome. Die $\text{Li} \cdots \text{H}$ -Abstände (216 bzw. 226 pm) sind genauso lang wie die der $\text{C} - \text{H} \cdots \text{Li}$ -Brücken in LiBMe_4 ⁴⁹⁾, so daß das in der Einführung erwähnte Konzept^{11,28)} der Beteiligung solcher Brücken am Aufbau der Lithiumalkyl-Cluster ins Gedächtnis gerufen wird. Es ist denkbar, daß gerade bei Cyclopropyllithium wegen geometrischer Übereinstimmung von Li_3 -Dreiecksfläche und C_3 -Dreieck des Liganden für diese Beziehung günstige Voraussetzungen gegeben sind.

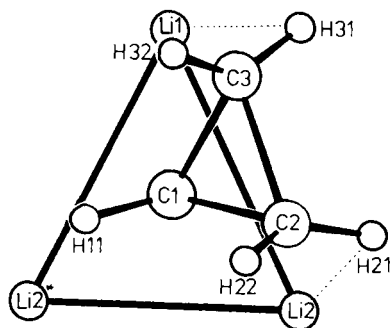


Abb. 2. Blick auf die Li_3 -Dreiecksfläche, mit der der Cyclopropyl-Rest in Bindungsbeziehung steht

Durch Koordination je eines Ethermoleküls erhält jedes Lithiumatom nahezu tetraedrische Konfiguration (Li1 bzw. Li1^* durch je ein Ether-Molekül, zwei Brom- und einem Cyclopropyl-Substituenten, Li2 bzw. Li2^* durch je ein Ether-Molekül, einen Brom- und zwei Cyclopropyl-Substituenten). Die hohen Temperatur-Parameter der Ether-Moleküle (s. Tab. 2) können auf starke thermische Bewegung im Kristall und/oder einen Ether-Unterschub zurückzuführen sein.

Tab. 2. Atomparameter von **1**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:

$$T = \exp\left[-\frac{1}{4}(h^2a^*{}^2B_{11} + k^2b^*{}^2B_{22} + l^2c^*{}^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2hkb^*c^*B_{23}); B_{ij} \text{ in } 10^3 \text{ pm}^2\right]$$

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Br	0.2529(1)	0.1297(1)	0.09780(8)	5.86(6)	4.66(5)	3.63(5)	-0.68(6)	1.01(4)	-1.11(5)
C1	0.0801(7)	0.3729(8)	0.2382(6)	2.9(4)	2.2(3)	1.8(3)	-0.6(4)	-0.4(3)	0.1(4)
C2	0.0298(11)	0.4444(13)	0.1517(10)	4.7(7)	9.0(9)	6.8(8)	-1.0(7)	-1.6(6)	2.0(7)
C3	-0.0350(11)	0.3325(11)	0.1880(9)	5.3(7)	6.1(7)	4.9(6)	0.4(5)	-0.1(5)	1.2(5)
O1	0.5195(8)	0.0393(7)	0.2533(6)	8.8(5)	5.8(4)	4.8(4)	3.4(4)	2.7(4)	2.9(4)
C10	0.5769(11)	-0.0023(10)	0.1644(10)	7.9(8)	3.5(5)	6.7(7)	1.7(5)	1.7(6)	-0.1(5)
C11	0.6161(11)	0.1085(11)	0.1058(9)	8.1(7)	5.5(7)	5.3(6)	1.1(6)	2.8(6)	0.6(6)
C12	0.5413(14)	-0.0457(21)	0.3491(14)	5.8(9)	16.8(17)	9.4(11)	1.7(10)	-0.2(8)	-5.2(12)
C13	0.4714(16)	-0.1318(18)	0.3334(18)	8.6(11)	11.9(14)	19.7(20)	-5.9(10)	4.5(12)	-9.5(13)
C20	0.2112(11)	0.5873(12)	0.4891(9)	6.7(7)	6.3(8)	4.8(6)	1.0(6)	-2.0(6)	-2.2(6)
C21	0.2157(12)	0.6575(11)	0.3897(10)	8.0(9)	5.3(7)	6.8(8)	1.2(6)	0.9(7)	0.0(6)
O2	0.2080(9)	0.4614(7)	0.4696(5)	11.2(6)	4.9(4)	2.6(3)	1.1(4)	-0.2(4)	-0.3(3)
C22	0.1201(14)	0.3803(19)	0.5745(19)	12.8(9)	9.1(11)	12.8(20)	1.4(10)	-6.0(11)	-3.7(13)
C23	0.2229(23)	0.3658(22)	0.6231(22)	17.3(21)	12.4(15)	16.4(28)	2.7(17)	-6.6(20)	-8.6(17)
Li1	0.3947(17)	0.1688(13)	0.2552(13)	6.1(10)	2.5(7)	4.2(8)	0.8(7)	1.4(7)	0.0(6)
Li2	0.2453(14)	0.3611(15)	0.3478(11)	4.2(7)	3.5(7)	3.0(6)	0.3(7)	0.4(6)	0.6(7)

Bemerkenswert sind auch die relativ hohen Temperatur-Parameter des Bromatoms (etwa verglichen mit denen der „leichten“ Lithiumatome), die auf eine flache Energie-Mulde für die Lage dieses Atoms über der Li₃-Fläche hindeuten können.

Vergleich der Ergebnisse mit den Strukturen anderer Lithiumalkyle

Der Vergleich der Daten für die „Mischverbindung“ **1** mit den Dimensionen der übrigen bisher röntgenographisch untersuchten Lithiumalkyle lehrt, daß in **1** das Li₄-Tetraeder nur in seiner kürzesten Kante (Li2 – Li2*) den Abmessungen des symmetrisch verbrückten Tetraeders von (CH₃Li)₄ entspricht (Tab. 3). Auch der Mittelwert für (C₂H₅Li)₄ liegt mit (Li – Li) = 253 pm noch unter dem der (Li2 – Li2*)-Kante in **1**. Man hat darin zuallererst den Effekt der großen Bromatome zu sehen, denen sich das Li₄-Tetraeder offenbar anpassen muß.

Diese Vermutung wird dadurch erhärtet, daß der mittlere Li – Br – Li-Winkel (71.2°) genauso groß ist wie der mittlere Ag – Br – Ag-Winkel (71.4°) in einem Diphosphino-methan-Komplex des Silbers, in dem Bromatome Ag₃-Flächen überbrücken⁵⁰. (Die lange Kante im aufgebrochenen Oktaeder von (C₆H₁₁Li)₆ ist insofern nicht typisch, als dort eine anliegende Dreiecksfläche nicht von einem Cyclohexylrest überbrückt ist.) Andererseits sind die Li – C-Abstände von **1** mit 220 bis 230 pm Länge fast gleich wie jene in (CH₃Li)₄.

Anpassung an die in **1** größeren Li – Li-Abstände erfolgt also nicht durch eine Vergrößerung der Li – C-Bindungslängen, sondern durch eine Vergrößerung der Li – C – Li-

Bindungswinkel (s. Tab. 3), ein Effekt, der auch schon bei $(C_4H_5Li)_2 \cdot 2 \text{ tmda}^{12)}$ beobachtet werden kann.

Tab. 3. Atomabstände (pm) und -winkel (Grad) in einfachen Lithiumalkylen (tmda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin)

	Lit.	Li – Li	Li – C	Li – C – Li
$(CH_3Li)_4$	9)	268 ± 5 256.1(6)	231 ± 5 227.4(6)	68.3 ± 0.2 59.2(2)
$(CH_3Li) \cdot 2 \text{ tmda}$	9)	257.1(6)	223.4(6) 227.4(6)	68.5(2) 69.5(2)
$(C_2H_5Li)_4$	10)	242.4(9) 260.3(10) 263.3(8)	218.8(4) 225.2(6) 246.8(5)	66.1(2) 66.7(2) 63.1(2)
$(C_4H_5Li)_2 \cdot 2 \text{ tmda}$	12)	274(7)	223(5)	76(2)
1	diese Arbeit	256(2) 289(2) 292(2) 321(2)	220(2) 230(2) 226(2)	79.8(6) 81.7(6) 68.2(6)

Unsere Arbeit wurde in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie*. Wir danken Herrn *J. Riede* für die Überwindung der großen experimentellen Schwierigkeiten bei der Handhabung der Einkristalle und für die Erstellung des kristallographischen Datensatzes.

Experimenteller Teil

Die Arbeiten wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Reinstickstoff oder unter Argon durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Di-μ₃-bromo-di-μ₃-cyclopropyl-tetralithium-Tetrakis(diethylether) (1): 6.2 g metallisches Lithium (0.880 mol) werden in Form kleiner Streifen in 150 ml Diethylether unter Rühren und Eiskühlung mit 30.50 g Cyclopropylbromid (0.252 mol), gelöst in 50 ml Diethylether, versetzt. Unter Trübung der Lösung und partiellem Auflösen des Metalls tritt Reaktion ein. Nach 1 h wird bei 20°C vom Unlöslichen filtriert und das Filtrat auf –25°C gekühlt. Dabei bilden sich langsam große farblose Kristalle, die bei –20°C abfiltriert und in einer etherdampfgesättigten Atmosphäre ohne Veränderung aufbewahrt werden können. Ausb. > 21.5 g (30%). Von diesem Material wurde die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (s. u.).

Werden die Kristalle im Stickstoffstrom oder im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet, so zerfallen sie zu einem weißen, leichten, amorphen, pyrophoren Pulver, das sich nicht mehr in Diethylether, aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen lösen läßt. Es wird aber unter Selbsterwärmung von Tetrahydrofuran aufgenommen. – ¹H-NMR (THF): δ = –2.50, tt, ³J(HH) = 9.0 und 11.0 Hz (Intensitäten 1:2:2:1:4:1:2:2:1), CH; δ = –0.1 und +0.4, AA'BB'-Teil von AA'BB'X, CH₂. Das Spektrum zeigt keine Ether-Signale mehr. – ¹³C{¹H}-NMR (THF, C₆D₆): δ = –9.23, s, CH; δ = +2.73, s, CH₂. – ¹H-gekoppelt: ¹J(CH) = 104.50, ¹J(CH₂) = 155.27 Hz. – Massenspektrum (EI, 70 eV, 70°C, Auswahl): *m/e* = 281 (<1%) Li₅R₆⁺; 247 (<1%) Li₆R₅⁺; 207 (<1%) Li₆R₄H⁺; 183 (<1%); 151 (<1%) Li₄R₃⁺; 108 (<1%); 91 (5); 64 (5); 42 (100) C₃H₆⁺; 41 (94); 40 (30); 28 (25); 27 (23); 18 (56).

Röntgenstrukturanalyse

Ein Kristall der ungefähren Größe $0.5 \times 0.3 \times 0.2$ mm wurde unter Kühlung etherfeucht in eine Glaskapillare eingeschmolzen und sofort bei -20°C auf einem Syntex- $P2_1$ -Diffraktometer montiert.

Zelldaten (-20°C): Monoklin, $a = 1107.9(5)$, $b = 1068.6(5)$, $c = 1305.6(5)$ pm, $\beta = 91.18(3)^\circ$, $V = 1545.10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1/n$, ρ (ber.) = 1.22 g cm⁻³, $Z = 4$ (die asymmetrische Einheit enthält $\text{Li}_2\text{Br}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$); $\mu = 28.0$ cm⁻¹.

Bei -20°C wurden im Bereich $2^\circ \leq 2\Theta \leq 48^\circ$ 2438 unabhängige Reflexe gesammelt (Mo- K_α , $\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator). Nach Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptionskorrektur erfolgte Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode. Wasserstoffatomlagen wurden nach idealer Geometrie beobachtet. Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix (Atomformfaktoren für die ungeladenen Atome; anisotrope Temperaturfaktoren; H-Parameter unverfeinert) konvergierte gegen $R = 0.079$ und $R_w = 0.076$ für 1590 Strukturfaktoren ($F_o \geq 3.90$). Abstände und Winkel sind in Tab. 1, die Atomparameter in Tab. 2 wiedergegeben. Eine Liste der Strukturfaktoren kann beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D 7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe des Zeitschriftenzitats, der Autoren und der Hinterlegungsnummer CSD 50 265 angefordert werden.

- 1) T. L. Brown, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 365 (1965).
- 2) T. L. Brown, *Acc. Chem. Res.* **1**, 23 (1968).
- 3) T. L. Brown, *Rev. Pure Appl. Chem.* **23**, 447 (1970).
- 4) J. P. Oliver, *Adv. Organomet. Chem.* **15**, 235 (1977).
- 5) L. D. McKeever, *Ions Ion Pairs, Org. React.* **1**, 263 (1972).
- 6) B. J. Wakefield, *Organolithium Compounds*, Pergamon, Oxford 1974.
- 7) W. Schlenk und J. Holtz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **50**, 262 (1917).
- 8a) K. Ziegler und H. Colonius, *Liebigs Ann. Chem.* **479**, 135 (1930). – 8b) G. Wittig und M. Lev, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 2395 (1931). – 8c) H. Gilman, E. A. Zöllner und W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1957 (1932).
- 9) E. Weiß und E. A. C. Lucken, *J. Organomet. Chem.* **2**, 197 (1964); E. Weiß und G. Hencken, ebenda **21**, 265 (1970); H. Köster, D. Thoennes und E. Weiß, ebenda **160**, 1 (1978).
- 10) H. Dietrich, *Acta Crystallogr.* **16**, 681 (1963).
- 11) R. Zerger, W. Rhine und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6048 (1974).
- 12) R. P. Zerger und G. D. Stucky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 44.
- 13) S. P. Pattermann, I. L. Karle und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1150 (1970).
- 14) D. Thoennes und E. Weiß, *Chem. Ber.* **111**, 3157 (1978).
- 15) J. J. Brooks, W. Rhine und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7346 (1972).
- 16) J. J. Brooks und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7333 (1972).
- 17) J. J. Brooks, W. Rhine und G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7339 (1972).
- 18) U. Schubert, D. Neugebauer und P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.
- 19) W. H. Ilsley, M. D. Glick, J. P. Oliver und J. M. Moore, *Inorg. Chem.* **19**, 3572 (1980); J. W. Moore, D. A. Sanders, P. A. Scherr, M. D. Glick und J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1035 (1971); D. A. Sanders, P. A. Scherr und J. P. Oliver, *Inorg. Chem.* **15**, 861 (1976); J. P. Oliver und D. A. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5910 (1968).
- 20) V. A. Slabey, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4928 (1952); H. Hart und J. M. Sandri, *Chem. Ind. (London)* **1956**, 1014.
- 21) D. Seyferth und H. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2**, 625 (1963).
- 22) D. Seyferth und H. M. Cohen, *J. Organomet. Chem.* **1**, 15 (1963).
- 23) K. S. Chen, F. Bertini und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1342 (1973).
- 24) T. L. Brown, D. W. Dickerhoof und D. A. Bafus, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 1371 (1962).
- 25) J. Berkowitz, D. A. Bafus und T. L. Brown, *J. Phys. Chem.* **65**, 1380 (1961).
- 26) M. Y. Darensbourg, B. Y. Kimura, G. E. Hartwell und T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1236 (1970).

- 27) G. E. Hartwell und T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **3**, 1656 (1964); R. H. Baney und R. J. Krager, ebenda **3**, 1657 (1964); G. E. Hartwell und T. L. Brown, ebenda **5**, 1257 (1966).
- 28) I. Craubner, *Z. Phys. Chem. NF* (Frankfurt am Main) **51**, 225 (1966).
- 29) G. Wittig und E. Benz, *Chem. Ber.* **91**, 873 (1958).
- 30) D. Y. Custin und E. W. Flynn, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4714 (1959); H. J. S. Winkler und H. Winkler, ebenda **88**, 969 (1966), und **87**, 964 (1965).
- 31) R. Huisgen und W. Mack, *Chem. Ber.* **93**, 332 (1960).
- 32) R. Waack und M. A. Doran, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 496.
- 33) W. Glaze und R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4437 (1960).
- 34) K. A. Kocheshkov, *Probl. Fiz. Khim.* **1**, 158 (1958); T. V. Talalaeva, A. N. Rodionov und K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **140**, 847 (1961) [*Chem. Abstr.* **56**, 5989f (1962)]; *Proc. Acad. Sci. USSR* **140**, 985 (1961).
- 35) T. V. Talalaeva, A. N. Rodionov und K. A. Kocheshkov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **154**, 174 (1964) [*Chem. Abstr.* **60**, 11425c (1964)]; *Proc. Acad. Sci. USSR* **154**, 47 (1964).
- 36) G. Wittig und E. Benz, *Angew. Chem.* **62**, 231 (1950).
- 37) K. A. Kocheshkov und T. V. Talalaeva, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **104**, 260 (1955).
- 38) A. P. Batalov, *Zh. Obshch. Khim.* **41**, 158 (1971) [*Chem. Abstr.* **75**, 19587s (1971)].
- 39) L. Lochmann, J. Pospisil, J. Vodnansky, J. Trekoval und D. Lim, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 2107 (1965).
- 40) T. L. Brown, J. A. Ladd und G. N. Newman, *J. Organomet. Chem.* **3**, 1 (1965).
- 41) H. Schmidbaur und A. Schier, *Chem. Ber.* **114**, 3385 (1981).
- 42) H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrle und U. Schubert, *Chem. Ber.* **115**, 1379 (1982).
- 43) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
- 44) H. Schmidbaur, *Pure Appl. Chem.* **50**, 19 (1978), und **52**, 1057 (1980).
- 45) H. Schmidbaur, *Am. Chem. Soc. Symp.*, Ser. Nr. 172, S. 87, Washington 1981.
- 46) H. Schmidbaur und W. Tronich, *Chem. Ber.* **101**, 3556 (1968); H. Schmidbaur und G. Müller, *Monatsh. Chem.* **111**, 1233 (1980).
- 47) A. Schier und H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 1518 (1982).
- 48) M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier und H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.*, zur Veröff. angenommen (1983).
- 49) W. E. Rhine, G. D. Stucky und S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6401 (1975).
- 50) A. A. M. Aly, D. Neugebauer, O. Orama, U. Schubert und H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **90**, 125 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 125 (1978); U. Schubert, D. Neugebauer und A. A. M. Aly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **464**, 217 (1980).

[278/82]