

Über Metallalkyl- und -aryl-Verbindungen, XXX¹⁾

**Darstellung und Kristallstruktur von Bis[μ -phenylethynyl-
(*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,3-propandiamin)lithium],
(PhC \equiv CLi · tmpda)₂, eine dimere Verbindung mit Phenylethynyl-
Brücken**

Bernd Schubert und Erwin Weiss*

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

Eingegangen am 25. Januar 1983

Die Titelverbindung wurde aus *n*-Butyllithium, Phenylacetylen und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin (tmpda) dargestellt und ihre Struktur röntgenographisch bestimmt. Sie stellt ein erstes Beispiel von Phenylethynyl-Brücken zwischen Alkalimetall-Atomen dar und ist isostrukturell zur Phenylverbindung (PhLi · tmeda)₂.

Metal Alkyl and Aryl Compounds, XXX¹⁾

Preparation and Crystal Structure of Bis[μ -phenylethynyl-*(N,N,N',N'*-tetramethyl-1,3-propanediamine)lithium], (PhC \equiv CLi · tmpda)₂, a Dimeric Compound with Phenylethynyl Bridges

The title compound has been prepared from *n*-butyllithium, phenylacetylene and *N,N,N',N'*-tetramethyl-1,3-propanediamine (tmpda) and its structure determined by X-ray diffraction methods. It represents a first example containing phenylethynyl bridges between alkali metal atoms and is isostructural to the phenyl compounds (PhLi · tmeda)₂.

In einer früheren Arbeit²⁾ haben wir am Beispiel (PhC \equiv C)₂Mg(tmeda)₂ die Struktur einer ersten Magnesium-Alkynyl-Verbindung beschrieben. Sie enthält sechsfach koordiniertes Magnesium mit *trans*-ständigen Phenylethynyl-Liganden.

In Fortführung dieser Untersuchungen gelang mit Lithium die Darstellung dreier Phenylethynylverbindungen: (PhC \equiv CLi)₂tmeda, (PhC \equiv CLi · tmpda)₂ und (PhC \equiv CLi)₂(tmhda)₂ (tmeda: *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin, Me₂N[CH₂]₂NMe₂, tmpda: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin, Me₂N[CH₂]₃NMe₂, tmhda: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin, Me₂N[CH₂]₆NMe₂). Offensichtlich hat die Kettenlänge des Diamin-Liganden einen erheblichen Einfluß auf Zusammensetzung und Struktur dieser Komplexe. Die röntgenographische Untersuchung ergab folgende Ergebnisse:

Die bereits früher²⁾ erwähnte Verbindung (PhC \equiv CLi)₂tmeda kristallisiert rhombisch-primitiv (*a* = 997.9(9), *b* = 1478.7(7), *c* = 2033.2(30) pm, *V* = 3.0002 · 10⁹ pm³, wahrscheinliche Raumgruppe *Pmnn* oder *P2nn*). Leider standen nur sehr kleine Kristalle zur Verfügung, deren geringes Streuvermögen eine weitergehende Strukturauf-

klärung verhinderte. Möglicherweise liegt eine dem $(\text{CH}_3\text{Li})_4(\text{tmeda})_2^3$ analoge Struktur mit durch die tmeda-Liganden räumlich vernetzten tetrameren $(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4$ -Einheiten vor. Diesem Strukturprinzip folgt auch die Verbindung $(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{tmhda})_2$, jedoch mit dem Unterschied, daß die hier besonders langkettigen tmhda-Liganden paarweise jeweils benachbarte $(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4$ -Einheiten verbrücken. Es entstehen dadurch hochpolymere Stränge mit einer helixartigen Struktur. Darüber wird an anderer Stelle⁴⁾ ausführlicher berichtet werden.

Einen völlig andersartigen Aufbau zeigt die tmpda-Verbindung: $(\text{PhC}\equiv\text{CLi} \cdot \text{tmpda})_2$ ist wie der Phenylkomplex $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2^5$ dimer mit zwei brückenständigen Phenylethynyl-Liganden. Jedes Li-Atom ist weiterhin an einen Diamin-Chelat-Liganden gebunden und erreicht damit seine charakteristische vierfache Koordination.

Röntgenstrukturuntersuchung*)

Ein Kristall ($0.3 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$) wurde mit einem rechnergesteuerten Diffraktometer ($\Theta/2\Theta$ -Scan-Technik, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung) bis $2\Theta = 48^\circ$ vermessen und ergab 892 signifikante ($> 3\sigma$) und symmetrieeunabhängige Reflexe. Kristalldaten: Monokline Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 974.6(6)$, $b = 1623.6(10)$, $c = 1009.8(10) \text{ pm}$, $\beta = 102.32(8)^\circ$, $V = 1.5661 \cdot 10^9 \text{ pm}^3$, $Z = 4$ (asymmetr. Einheit = $\text{PhC}\equiv\text{CLi} \cdot \text{tmpda}$), $\rho_r = 1.0139 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Strukturlösung erfolgte mittels Direktmethoden (MULTAN⁶⁾), die Verfeinerung mit LSQ-Rechnungen und Differenz-Fourier-Synthesen (Programmsystem SHEL X⁷⁾) bis $R = 0.069$ (un-gewichtet). Für Li, C und N wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren gerechnet, die H-Lagen wurden berechnet und isotrop mitverfeinert.

Tab. 1 und 2 enthalten die Atomlagen (ohne H) sowie ausgewählte Atomabstände und Winkel.

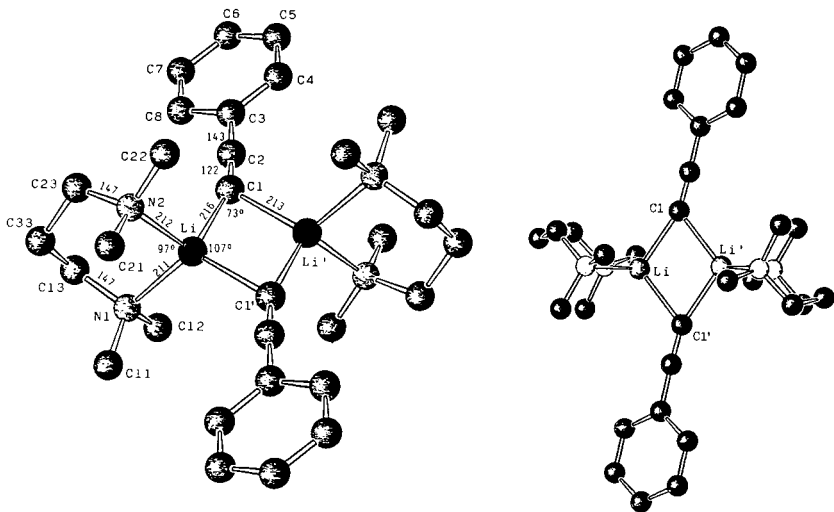


Abb. 1. $(\text{PhC}\equiv\text{CLi} \cdot \text{tmpda})_2$ (ohne H-Atome). SCHAKAL-Zeichnungen⁸⁾ mit zwei verschiedenen Molekülorientierungen

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50358, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1 stellt das zentrosymmetrische Molekül in verschiedenen Ansichten dar. Die Atome Li und Li' bilden mit den Brücken-C-Atomen C(1) und C(1') ein Parallelogramm mit den Winkeln 107° am Li- und 73° am C-Atom. Auch hierin kommt die große Ähnlichkeit zum isostrukturellen $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ ⁵⁾ (Winkel 103 und 67°) zum Ausdruck. Weitere Verbindungen mit Phenylethynyl-Brücken sind $(\text{PhC} \equiv \text{C}(\text{Me})\text{BeNMe}_3)_2$ ⁹⁾, $(\text{PhC} \equiv \text{CAlPh}_2)_2$ ¹⁰⁾ und $(\text{PhC} \equiv \text{CCu} \cdot \text{PMe}_3)_4$ ¹¹⁾. Von diesen ist die erstgenannte der Titelverbindung strukturell am ähnlichsten.

Tab. 1. Atomlagen mit Standardabweichungen von $(\text{PhC} \equiv \text{CLi} \cdot \text{tmpda})_2$

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Li	0.9440(11)	0.0372(7)	0.5873(10)	N(1)	0.7819(6)	0.0009(4)	0.6843(6)
C(1)	0.8797(8)	0.0436(4)	0.3687(7)	N(2)	0.9985(6)	0.1487(3)	0.6966(6)
C(2)	0.7758(7)	0.0799(4)	0.3014(6)	C(11)	0.6477(8)	0.0457(6)	0.6404(9)
C(3)	0.6584(6)	0.1219(4)	0.2193(7)	C(12)	0.7574(10)	-0.0849(6)	0.6481(11)
C(4)	0.5994(7)	0.1910(5)	0.2643(7)	C(13)	0.8394(9)	0.0108(7)	0.8312(8)
C(5)	0.4873(8)	0.2323(5)	0.1840(10)	C(33)	0.8735(10)	0.1006(6)	0.8785(8)
C(6)	0.4300(8)	0.2036(6)	0.0543(9)	C(23)	1.0102(9)	0.1321(6)	0.8419(8)
C(7)	0.4867(9)	0.1350(6)	0.0073(8)	C(21)	0.9025(9)	0.2194(5)	0.6505(10)
C(8)	0.5973(7)	0.0925(5)	0.0870(7)	C(22)	1.1382(9)	0.1715(5)	0.6720(10)

Tab. 2. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in $(\text{PhC} \equiv \text{CLi} \cdot \text{tmpda})_2$

Atome	Abstände	Atome	Winkel
Li-Li'	256.5(23)	C(1)-Li-C(1)'	106.7(6)
Li-C(1)	216.4(12)	N(1)-Li-N(2)	97.2(5)
Li-C(1)'	213.2(8)	Li-C(1)-Li'	73.3(5)
Li-N(1)	211.5(13)	C(1)-Li-N(1)	113.9(5)
Li-N(2)	212.7(12)	C(1)-Li-N(2)	118.3(6)
C(1)-C(2)	124.1(9)	C(11)-N(1)-Li	115.0(6)
C(2)-C(3)	143.4(8)	C(12)-N(1)-Li	104.4(6)
C-C(Phenyl)	139(Mittel)	C(13)-N(1)-Li	108.0(5)
N(1)-C(11)	147.9(10)	C(13)-C(33)-C(23)	114.2(8)
N(1)-C(12)	144.8(11)	N(1)-C(13)-C(33)	115.0(7)
N(1)-C(13)	146.7(10)	N(2)-C(23)-C(33)	114.3(6)
C(13)-C(33)	155.7(15)	C(21)-N(2)-Li	115.0(5)
C(23)-C(33)	154.3(14)	C(22)-N(2)-Li	115.2(5)
N(2)-C(21)	147.2(10)	C(23)-N(2)-Li	108.6(6)
N(2)-C(22)	149.2(10)	C(1)-C(2)-C(3)	177.8(8)
N(2)-C(23)	148.2(11)	C(Me)-N-C(Me)	109.5(Mittel)

Die Li-C-Abstände sind in $(\text{PhC} \equiv \text{CLi} \cdot \text{tmpda})_2$ mit 213 und 216 pm etwas kürzer als in $(\text{PhLi} \cdot \text{tmeda})_2$ (221 und 228 pm).

Wir führen dies auf die unterschiedliche Hybridisierung (sp bzw. sp^2) am C-Atom zurück. Weitergehende Folgerungen hieraus hinsichtlich des kovalenten oder ionischen Bindungscharakters erscheinen nicht gerechtfertigt. Sicher wird die Li-C-Bindung in der Titelverbindung ionischer als in der Phenyl-Li-Verbindung sein, auch wenn die Geometrie zur Diskussion von Dreizentrenbindungen Anlaß gibt.

$(\text{PhC} \equiv \text{CLi} \cdot \text{tmpda})_2$ ist das erste strukturell untersuchte Beispiel für Acetylid-Brücken zwischen Alkalimetallen.

Die tmpda-Liganden bilden mit den Li-Atomen Sechsringe mit der stabileren Sesselkonformation.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Herrn Dr. J. Kopf für die Kristallmessungen.

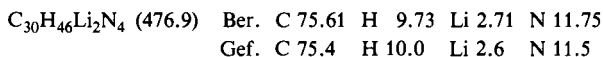
Experimenteller Teil

Sämtliche Operationen erfordern strengen Luft- und Feuchtigkeitsausschluß. Lösungsmittel und tmpda wurden über Natrium getrocknet und im N_2 -Strom destilliert.

Bis[μ -phenylethynyl-(N,N,N',N' -tetramethyl-1,3-propandiamin)lithium], ($PhC \equiv CLi \cdot tmpda$)₂:

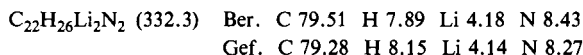
a) Zu einer Lösung von 0.32 g (5 mmol) *n*-BuLi in ca. 30 ml Hexan und 0.65 g (0.84 ml, 5 mmol) tmpda tropft man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 0.51 g (0.55 ml, 5 mmol) $PhC \equiv CH$ in 10 ml Toluol. Aus der schwach gelblichen Lösung fallen 1.15 g (97%) Titelverbindung als farblose Kristalle aus. Man filtriert nach ca. 1 h, wäscht zweimal mit je 10 ml Hexan und trocknet bei 50°C i. Vak. Für die Röntgenuntersuchung geeignete Kristalle bildeten sich aus der Mutterlauge bei 5°C nach etwa 1 Woche.

b) Die Titelverbindung entsteht auch beim Zutropfen einer Lösung von 1.30 g (10 mmol) tmpda in 20 ml Hexan/Toluol (1/1) zu einer gerührten Suspension von 1.08 g (10 mmol) $PhC \equiv CLi$ in 20 ml Hexan. Aufarbeitung wie vorher. Ausb. 2.19 g (92%).



($PhC \equiv CLi$)₂ · tmeda: a) Zu 20 ml einer Hexan-Lösung von 1.02 g (10 mmol) Phenylacetylen und 0.58 g (5 mmol) tmeda tropft man bei 0°C unter Rühren 5 ml einer Lösung von 0.64 g (10 mmol) *n*-BuLi in Hexan. Es fallen 1.63 g (98%) farbloses ($PhC \equiv CLi$)₂ · tmeda aus der gelblichen Lösung aus. Aufarbeitung wie oben beschrieben.

b) Die Umsetzung von in Toluol (20 ml) suspendiertem Lithiumphenylacetylid (1.08 g, 10 mmol) mit 5 ml einer zugetropften Toluol-Lösung von 0.58 g (5 mmol) tmeda ergibt nach anschließender Zugabe von 20 ml Hexan und Abkühlen eine ebenfalls fast quantitative Ausbeute an ($PhC \equiv CLi$)₂ · tmeda.



-
- 1) XXIX. Mittel.: E. Weiss, G. Sauermann und G. Thirase, Chem. Ber. **116**, 74 (1983).
 - 2) B. Schubert und E. Weiss, Chem. Ber. **114**, 2641 (1981).
 - 3) H. Köster, D. Thönnies und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **160**, 1 (1978).
 - 4) B. Schubert und E. Weiss, Angew. Chem., i. Druck.
 - 5) D. Thönnies und E. Weiss, Chem. Ber. **111**, 3157 (1978).
 - 6) MULTAN 78, P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Cristal Structures from X-Ray Diffraction Data, University of York, England 1978.
 - 7) G. Sheldrick, Programs for Structure Determination, Cambridge 1975.
 - 8) SCHAKAL, E. Keller, Fortran-Programm für graphische Darstellungen von Molekülmodellen, Freiburg 1980.
 - 9) B. Morosin und J. Howatson, J. Organomet. Chem. **29**, 7 (1971).
 - 10) G. D. Stucky, A. M. McPherson, W. E. Rhine, J. J. Eisch und J. L. Cousidine, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1941 (1974).
 - 11) P. W. Corfield und H. M. M. Shearer, Acta Cryst. **20**, 2640 (1981); **21**, 975 (1966).

[21/83]