

223. Bestimmung der Struktur von Phenyläthynyllithium in Lösung mittels Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie

von Robert Hässig und Dieter Seebach*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum,
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich

(24.VIII.83)

Summary

The dimeric and tetrameric structures of complexes of phenylethynyllithium, as recently discovered by X-ray analysis in the solid state, were also found to be present in solution. Tetrahydrofuran solutions of 1-(⁶Li)-[1-¹³C]-2-phenylethyne in the presence or absence of *N, N, N', N'*-tetramethylpolymethylenediamines show a pentuplett ¹³C-NMR signal [$\delta = 140$ ppm, $J(\text{C}, \text{Li}) = 8.2$ Hz] from the labelled C-atom at low temperatures (-95 to -110°). This proves the dimeric structure. When (⁶Li)BuLi is added, a mixed dimer [(C₆H₅C≡CLi)(C₄H₉Li)] is formed [$\delta = 142$ ppm, $J(\text{C}, \text{Li}) = 7.8$ Hz]. This is converted to a mixed tetramer [(C₆H₅C≡CLi)(C₄H₉Li)₃] upon addition of larger amounts of (⁶Li)BuLi, as concluded from a signal at $\delta = 133.5$ ppm, $J(\text{C}, \text{Li}) = 5.6$ Hz. The multiplicity of this signal suggests that a *static* tetramer is present, in which the C-atoms couple only with three next Li-neighbors.

Zur Untersuchung der Struktur von Organolithiumverbindungen in Lösung sind bereits viele verschiedene Methoden angewandt worden. So liegen zahlreiche kryoskopische und ebullioskopische Messungen [1] [2] sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen vor [3]. Kürzlich beschrieben wir eine Reihe von Beispielen für die Strukturauflösung von Organolithiumverbindungen in Lösung aus ¹³C, ⁶Li-Kopplungskonstanten [4]. Dabei gibt einerseits die Grösse der Kopplungskonstante (Hexamere *ca.* 3 Hz; Tetramere *ca.* 5 Hz; Dimere 8–10 Hz und Monomere wahrscheinlich *ca.* 16 Hz) und andererseits die Multiplizität des Resonanzsignals des carbanionischen Zentrums Auskunft über den Aggregationsgrad der entsprechenden Species in Lösung. So erwartet man im ¹³C-NMR-Spektrum von ⁶Li-markierten Verbindungen für *statische*¹⁾ Hexamere und Tetramere 7, für Dimere 5 und für Monomere 3 Linien, während die Resonanzlinien von *dynamischen*¹⁾ Hexameren in 13 und von *dynamischen* Tetrameren in 9 Linien aufgespalten sind²⁾.

¹⁾ Unter *statisch* verstehen wir Systeme, in denen alle Austauschprozesse eingefroren sind, während in *dynamischen* Systemen nur die interaggregaten Austauschprozesse – unter Erhaltung der intraaggregaten – eingefroren sind.

²⁾ Die Multiplizitäten lassen sich aus folgender Formel berechnen: $M = 2n + 1$ (n = Anzahl nächster, äquivalenter Li-Kerne).

Im Rahmen früherer Untersuchungen von Lithiumacetyliden, bei denen *keine* Aufspaltung und praktisch keine Veränderung des Resonanzsignals in einem Temperaturbereich von mehr als 100° beobachtet wurde [4], schlossen wir auf monomere Einheiten, in denen eine Li, C-Kontakt-Ionenpaar-Bindung vorliegt. Vor kurzem erschien nun eine Arbeit von *Schubert & Weiss* über die Kristallstruktur von Phenyläthynyllithium-Verbindungen mit zusätzlichen Diaminliganden [5]. Mit *N,N,N',N'*-Tetramethylhexandiamin (TMHDA) als Liganden erhielten sie dabei Polymere aus Li_4C_4 -Struktureinheiten, mit *N,N,N',N'*-Tetramethylpropandiamin (TMPDA) und mit *N,N,N',N'*-Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) Dimere, die «isostrukturell» mit dem Phenyllithium ($[(\text{PhLi}) \cdot \text{TMEDA}]_2$ [6])³⁾ sind.

Mit Hilfe von Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen hoffen wir nun, die Struktur der obigen Aggregate, gelöst in Tetrahydrofuran (THF) bestimmen zu können. Dazu wurden zunächst die von *Schubert & Weiss* [5] beschriebenen $[(\text{PhC}\equiv\text{CLi})_4(\text{TMHDA})_2]$ -Kristalle mit ^{13}C - und ^6Li -Markierung am metallorganischen Zentrum hergestellt. Diese Kristalle wurden in (D_8)THF gelöst und das ^{13}C -NMR-Spektrum von der Lösung wurde aufgenommen. Bei -95° erhielt man das in *Fig. 1* dargestellte Spektrum.

Die kleinen Signale bei hohem Feld sind diejenigen der Phenylring-C-Atome. In der Formel stellt S die Heteroatome von NR_3 (von TMHDA) und/oder von OR_2 (vom THF) dar.

Aus der Pentuplett-Aufspaltung geht hervor, dass diese Spezies in Lösung als Dimeres vorliegt, analog dem Phenyllithium³⁾, Vinylithium- und verschiedenen Cyclopropyllithium-Derivaten [4]. Dies bedeutet, dass der zu polymeren Ketten Anlass gebende Diaminligand in Lösung Chelate ausbildet oder von THF ersetzt wird. Reine THF-Lösungen von Phenyläthynyllithium und auch TMEDA-enthaltende Lösungen zeigen das gleiche Bild, d. h. auch in diesen Fällen lassen sich in Lösung NMR-spektroskopisch nur Dimere nachweisen. Für das unsubstituierte Äthynyllithium erhielten *Kaufmann & Schleyer* aus Rechnungen ebenfalls dimere Einheiten [8].

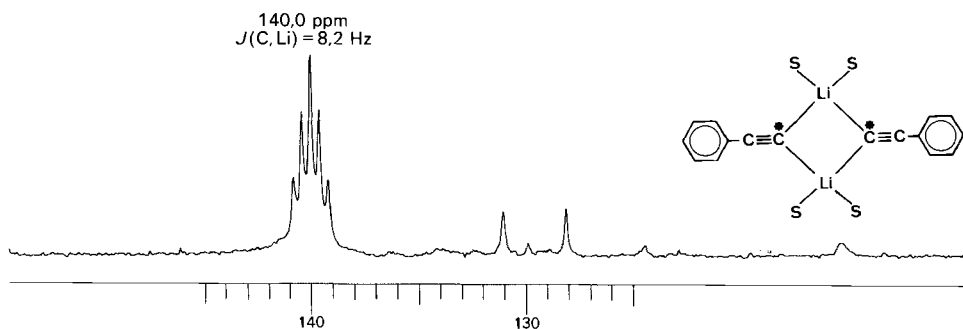


Fig. 1. ^{13}C -NMR-Signal des $[1-^{13}\text{C}]$ Phenyläthynyllithiums bei -95° in THF

³⁾ Soeben erschien eine Arbeit über die Kristallstrukturen von $[(\text{PhLi} \cdot \text{Et}_2\text{O})_4]$ und $[(\text{PhLi} \cdot \text{Et}_2\text{O})_3 \text{LiBr}]$, kubischen $(\text{LiX})_4$ -Tetrameren [7].

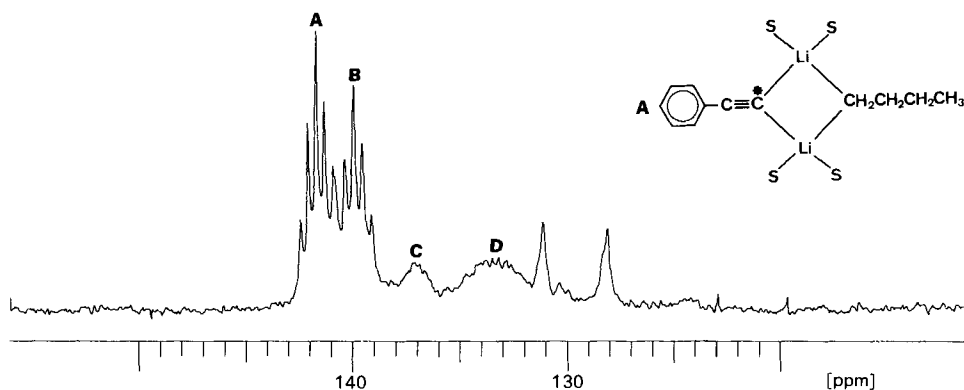


Fig. 2. ^{13}C -NMR-Spektrum einer Phenyläthynyllithium-Lösung in THF bei -110° , die noch 0,5 Äquiv. $(^6\text{Li})\text{BuLi}$ enthält. Bedeutung von S in der Formel s. o.

Gibt man nun zu einer Lösung von Phenyläthynyllithium in THF 0,5 Äquivalente einer $(^6\text{Li})\text{BuLi}$ -Lösung, so bilden sich neue, gemischte Aggregate aus (s. Fig. 2). Neben dem, vom reinen Phenyläthynyllithium-Dimeren herrührenden Pentuplett **B** bei 140 ppm, ist bei 141,7 ppm ein neues Fünfliniensystem **A** sichtbar, das dem in Fig. 2 oben dargestellten, gemischten Phenyläthynyllithium/BuLi-Dimeren zugeordnet wird. Die C, Li-Kopplungskonstante ist mit 7,8 Hz etwas kleiner als im Signal des reinen dimeren Acetylids [**B**, $J(\text{C}, \text{Li}) = 8,2$], liegt aber immer noch im Bereich der früher für dimere Strukturen gefundenen Werte von 7,6–10,3 Hz [4] [9]. Bei den breiten, kleinen Multipletts **C** und **D** bei 137 bzw. 133 ppm dürfte es sich um nicht aufgelöste Signale höherer Aggregate handeln. Die Resonanzlinien ganz rechts im abgebildeten Spektrum (Fig. 2) sind wieder diejenigen der Phenylring-C-Atome (vgl. Fig. 1).

Gibt man nun weiter $(^6\text{Li})\text{BuLi}$ -Lösung zu, so nimmt die Intensität des Signals **D** in Fig. 2 laufend zu, während die übrigen Signale (A, B, C) langsam verschwinden. Schliesslich, nach der Zugabe von 6 Äquiv. $(^6\text{Li})\text{BuLi}$ -Lösung erhält man im ^{13}C -NMR-Spektrum neben den Signalen der Phenylring-C-Atome ein intensives Multipllett bei 133,5 ppm. Dieses ist in Fig. 3 dargestellt. Obwohl dieses Signal noch einem sehr brei-

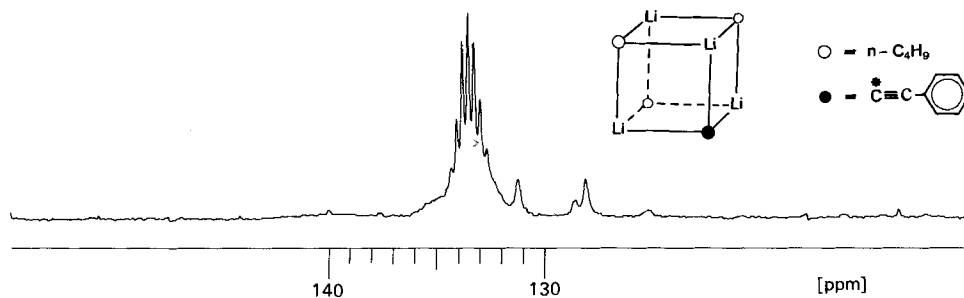


Fig. 3. ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von Phenyläthynyllithium in THF, nach der Zugabe von 6 Äquiv. $(^6\text{Li})\text{BuLi}$ -Lösung, bei -102°

ten, unstrukturierten überlagert ist, passt das Intensitätsmuster eher für ein Heptuplett (1:3:6:7:6:3:1, [4]) als für ein Nonuplett (1:4:10:16:19:16:10:4:1). Die C, Li-Kopplungskonstante beträgt 5,6 Hz. Dies bedeutet, dass bei der Zugabe von BuLi gemischte tetramere Einheiten entstehen (s. *Fig. 3*, oben). Man kann sich dies vorstellen als eine Codimerisierung eines Dimeren A (*Fig. 2*) mit einem BuLi-Dimeren, das schon früher unter ähnlichen Bedingungen nachgewiesen wurde [4].

Mit dieser Arbeit ist es gelungen, die Struktur von Phenyläthynyllithium in Lösung zu bestimmen. Gleichzeitig stellt das in *Fig. 3* gezeigte Spektrum einen weiteren [4] [10] Hinweis auf das Vorliegen eines *statischen*¹⁾ Tetrameren in Lösung dar⁴⁾⁵⁾.

Das vorliegende Phenyläthynyllithium ist in Lösung ein ganz normaler Vertreter des RLi-Typs B [4], und nicht ein monomeres Kontaktionenpaar, wie wir für Lithium-acetylide allgemein vermutet hatten [4].

Experimenteller Teil

Allgemeines. IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 Infrarot-Gitterspektrometer. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390. ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT 20. Die NMR-Daten sind δ -Werte in ppm, bezogen auf TMS oder THF (Tiefeldsignal = 67,96 ppm) als interner Standard. Die Kopplungen sind angegeben in Hz; dabei bedeuten *s* = Singulett, *d* = Duplett, *t* = Triplett, *q* = Quadruplett und *m* = Multiplett. Massenspektren: Hitachi-Perkin-Elmer RMU 6 M, *m/z*-Werte, relative Intensitäten in Klammern. Das [¹³C]CBr₄ wurde nach der Methode von Siegel & Seebach hergestellt [11]. Das (⁶Li)BuLi wurde nach einem, schon früher publizierten Verfahren hergestellt [4]. Die NMR-Röhren, Spritzen und Nadeln wurden vor Gebrauch bei 140° im Trockenschrank ausgeheizt.

Zubereitung der Messproben. a) Kristallines, getrocknetes [(Ph-C≡CLi)₄ · (TMHDA)₂] wurde bei RT. in abs. THF gelöst, so dass eine 0,5 bis 0,7M Lösung entstand. Von dieser wurden unter Ar 1,2 ml mit einer Spritze in ein 8-mm-NMR-Rohr transferiert und dann noch 0,3 ml abs. (D₈)THF zugegeben. b) In ein ausgeheiztes 8-mm-NMR-Rohr mit Septumkappe wurden unter Ar 110 μ l (1 mmol) ¹³C-markiertes Phenylacetylen gegeben und dieses in 1,2 ml abs. THF und 0,3 ml abs. (D₈)THF gelöst. Danach wurde das Rohr an einer Ar-Leitung (leichter Überdruck) auf -78° gekühlt und die entsprechende Menge (⁶Li)BuLi-Lösung und evtl. auch TMEDA zugegeben. Nach kräftigem Schütteln war die Probe jeweils zur Messung bereit.

Herstellung der [(Ph-C≡CLi)₄ · (TMHDA)₂]-Kristalle. Diese wurden nach Schubert & Weiss [6] aus ¹³C-markiertem Phenylacetylen, (⁶Li)BuLi und *N, N, N', N'*-Tetramethylhexandiamin (TMHDA) im Molverhältnis 2:2:1 hergestellt.

Herstellung des N, N, N', N'-Tetramethylhexandiamin (TMHDA). Dieses wurde nach einer Leukhard-Wal-lach-Reaktion aus Hexamethylendiamin, HCOOH und HCHO hergestellt [12]. Ausbeute: 41%; Sdp. 104°/26 mbar. IR (CCl₄): 2940, 2850, 2780, 1450, 1370, 1260, 1150, 1100, 1040, 840. ¹H-NMR (CDCl₃): 2,2 (*m*, 16 H, 4 CH₃-N und 2 CH₂-N); 1,2–1,5 (*m*, 8 H, 4 CH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): 59,90 (*t*, 2 C, 2 CH₂-N); 45,49 (*q*, 4 C, 4 CH₃-N); 27,74 (*t*, 2 C, 2 CH₂); 27,50 (*t*, 2 C, 2 CH₂).

Herstellung der ¹³C-markierten Vorläufer. – [¹³C]-1,1-Dibrom-2-phenyläthylen. Diese Verbindung wurde nach Corey & Fuchs [13] aus [¹³C]CBr₄ und Benzaldehyd hergestellt. Ausbeute: 85%; Sdp. 58–61°/0,1 mbar. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,3–7,6 (*m*, 5 H, arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 136,85 (*dd*, *J*(c,c) = 86,7, C(2)); 134,90 (*s*, C(1')); 128,47 (*d*, 2 C, C(3'), C(5')); 128,36 (*d*, 2 C, C(2'), C(6')); 128,23 (*d*, C(4')); 89,59 (*s*, ¹³C-markiert, C(1)). MS: 261 (23, Muster für 2 Br), 182 (16, *M*⁺-Br, Muster für 1 Br), 103 (100, *M*⁺-2 Br), 102 (43), 91,5 (4), 90,5 (4), 76 (21), 63 (10), 51 (28), 50 (20), 39 (7).

4) Von Herrn Prof. P. v. R. Schleyer (Universität Erlangen) erfuhren wir im Januar 1983, dass Herr Prof. G. Fraenkel (Ohio State University) das statische Tetramere von 3,3-Dimethyl-1-lithio-1-butin in THF-Lösung NMR-spektroskopisch nachgewiesen hat, *J*(¹³C, ⁶Li) = 6 Hz.

5) Durch ⁶Li-NMR-Messungen (29,45 MHz) des Phenyläthynyllithiums wurde das Vorliegen der beiden Dimeren (*Fig. 1* und 2) aufgrund der Kopplungskonstanten von 8,2 Hz und 7,8 Hz bestätigt. Auch das gemischte Tetramere konnte nachgewiesen werden, jedoch war das Spektrum durch Störsignale von BuLi-Aggregaten zu komplex für eine Entscheidung zwischen statischem und dynamischem Tetramer (*W. Bauer & D. Welti*, bisher unveröffentlichte Versuche, ETH Zürich, 1983).

[1-¹³C]Phenylacetylen. Nach *Corey & Fuchs* [13] aus [1-¹³C]-1,1-Dibrom-2-phenyläthylen und BuLi bei –78°. Ausbeute: 75%; Sdp. 36°/22 mbar. IR (CCl₄): 3300, 3080, 3060, 3030, 3020, 2080, 1480, 1440, 1210, 1070, 1020, 905, 690, 645, 610. ¹H-NMR (CDCl₃): 7,2–7,5 (*m*, 5 H, arom. H); 3,05 (*d*, ¹J(C,H) = 252, 1 H, C≡CH). ¹³C-NMR (CDCl₃): 132,23/133,12 (*d*, C(2') und C(6')); 128,78 (*d*, C(4')); 128,32 (*d*, 2 C, C(3'), C(5')); 122,26 (*d*, ²J(C,C) = 12,8, C(1')); 77,14 (*d*, ¹³C-markiert, C(1)); C(2) nicht sichtbar. MS: 103, (14, *M*⁺), 77 (6), 71 (8), 69 (8), 57 (12), 55 (8), 44 (12), 43 (100), 41 (10).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Übersichten: *T. L. Brown*, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 365 (1965); *idem*, *Acc. Chem. Res.* **1**, 23 (1968).
 [2] *M. Schlosser*, «Struktur und Reaktivität polarer Organometalle», Springer-Verlag, Berlin, 1973.
 [3] Neuere Übersichten: *S. Bywater, P. Lachance & D. J. Worsfold*, *J. Phys. Chem.* **79**, 2148 (1975); *J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman & M. J. A. de Bie*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 29 (1974); *M. H. Christholm & S. Godleski*, *Prog. Inorg. Chem.* **20**, 304 und 341 (1976); *R. N. Young*, *Prog. NMR.-Spektrosk.* **12**, 261 (1978).
 Monographien: *D. H. O'Brien*, 'Comprehensive Carbanion Chemistry', Ed. E. Buncl und T. Durst, Elsevier Sc. Pub. Comp., Amsterdam, 1980, S. 271; *B. E. Mann & B. F. Taylor*, '¹³C-NMR-Data for Organometallic Compounds', Academic Press, London, 1981.
 [4] *D. Seebach, R. Hässig & J. Gabriel*, *Helv. Chim. Acta* **66**, 308 (1983) und dort zit. Lit.; *R. Hässig*, Dissertation ETH-Zürich Nr. 7348, 1983.
 [5] *B. Schubert & E. Weiss*, *Angew. Chem.* **95**, 499 (1983).
 [6] *D. Thömes & E. Weiss*, *Chem. Ber.* **111**, 3157 (1978).
 [7] *H. Hope & P. P. Power*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5320 (1983).
 [8] *E. Kaufmann*, Diplomarbeit bei Prof. P. v. R. Schleyer, Erlangen, BRD.
 [9] *J. T. B. H. Jastrzebski, G. v. Koten, M. Konijn & C. H. Stam*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5490 (1982).
 [10] *L. D. McKeever, R. Waack, M. A. Doran & E. B. Backer*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3244 (1968) und *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1057 (1969); *L. D. McKeever & R. Waack*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 750 (1969).
 [11] *H. Siegel & D. Seebach*, *J. Lab. Comp.* **17**, 279 (1980).
 [12] «Organikum», Autorenkollektiv, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1976, S. 611.
 [13] *E. J. Corey & P. L. Fuchs*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769 (1972).