

229. Bestimmung des Aggregationsgrads lithiumorganischer Verbindungen durch Kryoskopie in Tetrahydrofuran

von Walter Bauer¹⁾ und Dieter Seebach*

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

(1.VIII.84)

Degree of Aggregation of Organolithium Compounds by Means of Cryoscopy in Tetrahydrofuran

Summary

The association behaviour of alkyl-, aryl- and alkinyl-lithium compounds as well as of lithium enolates and chiral lithium azaenolates is determined from freezing-point depression values in dilute tetrahydrofuran solutions at -108°C . Compared to X-ray-crystallographic data (lithiated methylthiane, phenyllithium, lithio derivatives of a ketone, carboxylic amide and -ester, and a diketopiperazine-bis lactim-ether), desaggregation is found under these conditions. The structures determined by ^{13}C -NMR spectroscopy for BuLi, lithiophenylacetylene and (*t*-butyl)lithioacetylene are confirmed. The dilithio salt of a carboxylic acid is polymeric, a chiral lithio-hydrazone and a chiral lithio-oxazolidine are monomeric and dimeric, respectively. Lithium diisopropylamide is a monomer-dimer equilibrium mixture. The apparatus described permits both synthesis and measurement of the reactive species under inert atmosphere conditions in the same vessel.

A) Einleitung. – Lithiumorganische Verbindungen (LiOV) zeigen im Kristall und in Lösung häufig unterschiedliche Assoziationsverhalten, teilweise kristallisieren sie sogar, je nach Bedingungen, als verschieden hoch aggregierte Spezies (z. B. dimeres [1] und tetrameres [2] Phenyllithium). Die klassische Methode zur Ermittlung des Aggregationsgrades in Lösung ist die Molmassenbestimmung, die in verschiedenen Varianten (Kryoskopie, Ebullioskopie, Dampfdruckosmometrie, Differentialdampfdruckbarometrie usw.) durchführbar ist [3]. Eine Vielzahl der bisherigen Resultate von Messungen an LiOV findet sich in Übersichtsartikeln [4²⁾]. Als Lösungsmittel wurden sowohl Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Heptan, Benzol) als auch *Lewis*-Basen (Et_2O , THF, Dioxolan, Pyridin [5], Dioxan [6]) eingesetzt. LiOV sind dabei in den heteroatomhaltigen Solventien allgemein weniger stark aggregiert als in Kohlenwasserstoffen. Die bisherigen Messungen wurden meist bei relativ hohen Temperaturen ($> 0^{\circ}\text{C}$) durchgeführt.

¹⁾ Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft 1983–1984. Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestrasse 42, D-8520 Erlangen.

²⁾ Hierbei ist zu beachten, dass die Werte für Assoziationsgrade in [4] oft grob gerundet sind.

Kryoskopische Messungen in THF (Schmp. -108°C), dem wichtigsten Lösungsmittel der synthetischen lithiumorganischen Chemie, wurden unseres Wissens bisher noch nicht publiziert; ebensowenig findet sich die kryoskopische Konstante E_k von THF in der chemischen Literatur.

Solche Messungen erscheinen umso dringender, als *a*) sehr viele Reaktionen von LiOV in THF bei *tiefer* Temperatur (häufig Trockeneisttemperatur, *ca.* -75°C) durchgeführt werden, *b*) der Assoziationsgrad von LiOV in THF stark temperaturabhängig sein kann (z. B. BuLi [7]) und *c*) Aggregationsgradmessungen in Äthersolventien bei höheren Temperaturen wegen der Gefahr der Zersetzung der LiOV und/oder Reaktion mit dem Lösungsmittel nicht immer zuverlässig sind.

Im folgenden beschreiben wir die Bestimmung des Assoziationsverhaltens einiger synthetisch bedeutender LiOV mittels Kryoskopie in THF.

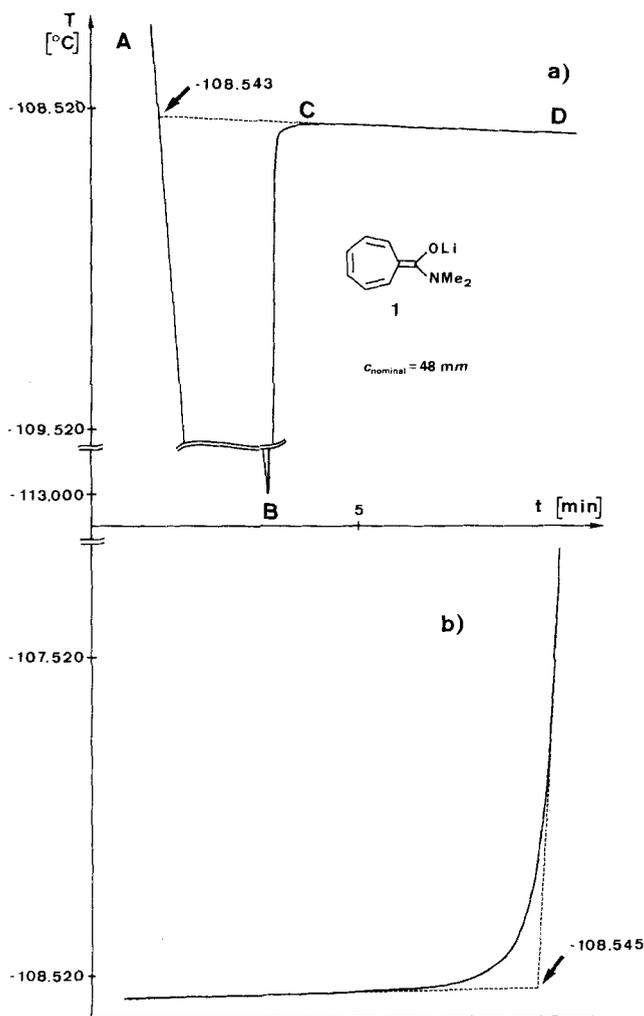


Fig. 1. Bestimmung des Schmelzpunkts der Lösung einer lithiumorganischen Verbindung 1 in THF
a) aus der Abkühlkurve,
b) aus der Aufheizkurve

B) Schmelzpunktbestimmung von THF-Lösungen lithiumorganischer Verbindungen. – Die innerhalb der kinetischen Methoden der Kryoskopie [8] am häufigsten, auch von uns angewandte Bestimmung des Schmelzpunktes geht auf *Moulin* [9] zurück und extrapoliert linear die nach Aufheben der Unterkühlung erhaltene Abkühlkurve C–D eines Fest-/Flüssiggemisches auf die Abkühlkurve A–B der Lösung (*Fig. 1a*).

Die so ermittelten Schmelzpunkte sind weitgehend unabhängig von der Abkühlrate und dem Ausmass der Unterkühlung. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist eine *konstante* Abkühlrate, die ein äusseres Kühlbad voraussetzt, dessen Temperatur *wesentlich* unter dem Schmelzpunkt der Lösung liegt. Während in Benzol die Unterkühlung meist nur wenige Zehntel Grad erreicht, werden in THF Werte bis zu etwa 5°C beobachtet.

Die Abkühlkurve C–D in *Fig. 1a* hat prinzipiell einen hyperbolischen, konkaven Verlauf, der nur bei effektiven Konzentrationen (c_{exp}) bis ca. 0,2 molal (*m*) mit genügender Genauigkeit durch eine Gerade approximiert werden kann. Da die Löslichkeit der LiOV in THF bei –108°C häufig ohnehin einen limitierenden Faktor darstellt, wurde dieser Konzentrationsbereich in unseren Messungen nicht überschritten.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung des Schmelzpunktes ergibt sich aus der Analyse der Auftaukurve (*Fig. 1b*).

Bei nicht zu hohen Konzentrationen ($c_{\text{exp}} < 80 \text{ mm}$) resultieren aus der linearen Extrapolation der Kurvenäste innerhalb der Fehlergenauigkeit die gleichen Schmelzpunkte wie aus den Abkühlkurven. Bei $c_{\text{exp}} > 80 \text{ mm}$ verwendeten wir wegen der geringeren Streubreite nur die Abkühlkurven.

In einigen Fällen (z. B. *tert*-Butyl)lithioacetylen **9**) erhielten wir Abkühlkurven, die nach Aufheben der Unterkühlung anomales Verhalten aufwiesen: anstatt sich konkav nach unten zu neigen, blieb die Temperatur trotz äusserer Kühlung konstant oder stieg sogar kontinuierlich an – teilweise über 30 Min. lang. Dieses als «Zweiphasenunterkühlung» bekannte Phänomen [10] ist auch durch extrem langsames Abkühlen der Kryoskopielösungen [11] nicht zu eliminieren. In solchen Fällen erhielten wir die korrekten [10] [11] Schmelzpunkte aus den völlig normalen Auftaukurven.

Weitere Verfahren zur Schmelzpunktbestimmung aus Abkühl- und Auftaukurven finden sich z. B. bei *Clechet* [12] und – sehr ausgearbeitet – bei *Rossini* [13]. Diese Methoden liefern auch bei höheren Konzentrationen definierte Schmelzpunkte. Im niederen Konzentrationsbereich bieten sie gegenüber dem von uns angewandten Verfahren keine Vorteile.

C) Apparat. – In der Literatur finden sich verschiedentlich Beschreibungen von Vorrichtungen, die kryoskopische Messungen unter Inertgas erlauben [6] [8] [14]. Ihnen ist gemeinsam, dass die Lösung der zu messenden metallorganischen Spezies erst in das trockene Kryoskopiegefäss, teilweise in der Trockenbox («glove box»), überführt werden muss und dabei die Gefahr der Kontamination besteht.

Aus diesem Grund entwarfen wir eine Apparatur, in der die zu messende Verbindung sowohl dargestellt und gereinigt als auch, nach Zusatz von THF, gemessen werden kann. *Fig. 2* zeigt die Anordnung in messbarem Zustand. Alle wesentlichen Teile sind kommerziell erhältlich, es wurden keine speziell angefertigten Glasgeräte verwendet. Das eigentliche Kryoskopiegefäss (8) ist ein Steilbrustkolben (SBK) mit Schliff, verschlossen durch eine Serumkappe (5). Im Inneren befindet sich vertikal ein teflonbeschichteter Magnetstab (12). In Lösung (11) taucht, durch die Serumkappe geführt, ein Pt-100-Widerstandsthermometer (9), das an eine Messeinheit mit Digitalanzeige 1 angeschlossen ist. Der Analogausgang von (1) ist über eine zur Anpassung nötige Gegenspannung (2) mit einem Schreiber (3) verbunden. Mittels einer eingestochenen Kanüle (4) wird ein ständiger Ar-Überdruck von 150 mm Hg aufrechterhalten. Das Kryoskopiegefäss (8) ist über eine passend geschnittene und gebohrte Gummischeibe (6) in ein Vakuummantelgefäss (14) eingelassen³⁾. Über eine Schlaucholive (7) wird Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) angelegt. Die gesamte Anordnung ist in ein Bad mit flüssigem N₂ (LN₂) (10)

³⁾ Die gewählte konische Form des Vakuummantelgefässes erfüllt zwei Funktionen: a) die Geschwindigkeit des Wärmeübergangs ist gegenüber einem zylindrischen Behälter reduziert; b) die obere engste Stelle wird am intensivsten gekühlt und übernimmt die Funktion der von *Ross & Glasgow* [15] beschriebenen Keimbildungsstelle.

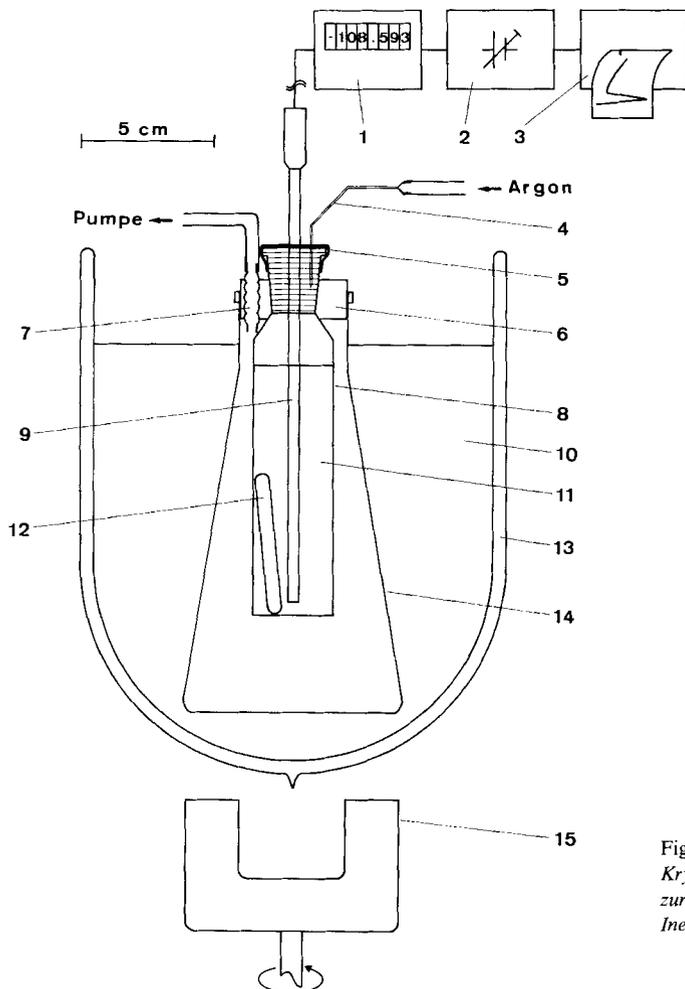


Fig. 2.
Kryoskopieapparatur
zur Messung unter
Inertgas in THF

getaucht, das sich in einem 2-l-Dewargefäß (13) befindet. Mittels eines starken Magneten (15) wird ohne Schwierigkeiten über die Distanz von 6 cm gerührt.

D) Eichung, kryoskopische Konstante. – Zur Ermittlung der kryoskopischen Konstanten E_k von THF wurden Eichlösungen mit Ph_3CH , *trans*-Stilben und Naphthalin (als ausschliesslich monomer und unsolvatisiert vorliegend angenommen [16]) in Konzentrationen von 6 bis 220 mm in gleicher Weise wie die LiOV vermessen. Die aus den Abkühlkurven erhaltenen Schmelzpunkte sind in Fig. 3 gegen die Konzentrationen aufgetragen. Die durch die Messpunkte gelegte Regressionsgerade hat einen Korrelationskoeffizienten von 0,9994. Aus der Steigung ergibt sich die kryoskopische Konstante zu $E_k = 1,874 \text{ K mol}^{-1} \text{ kg}$. Der Schmelzpunkt des reinen THF beträgt $-108,485^\circ\text{C}$, bezogen auf den Schmelzpunkt von Quecksilber: $= -38,865^\circ\text{C}$ [17].

E) Versuchsdurchführung zur Bestimmung des Assoziationsgrads. – Die Messungen erfolgten nach Möglichkeit mit kristallinen lithiumorganischen Verbindungen, deren Zusammensetzung (Verhältnis RLi/THF) entweder aus der Röntgenstrukturanalyse bekannt war oder $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt wurde.

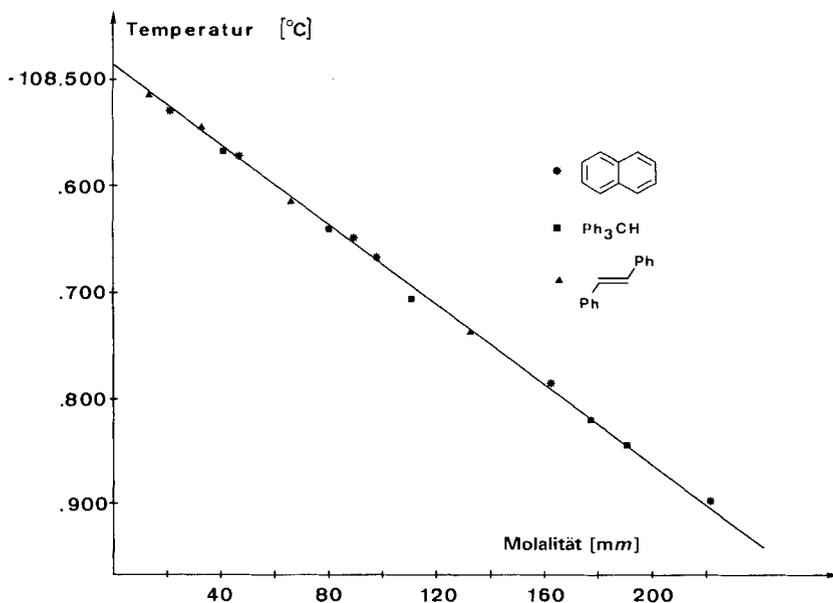
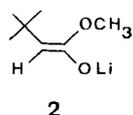


Fig. 3. Eichgerade zur Ermittlung der kryoskopischen Konstante von THF

Zu diesem Zweck wurden die unter identischen Bedingungen wie für die Kryoskopie dargestellten Kristalle durch Zusatz von CD_3COOD oder CD_3OD zersetzt und der THF-Gehalt (der im ganzzahligen Verhältnis zu $(\text{RLi})_x$, $x = 1, 2, \dots$, stehen muss) aus dem NMR-Integral ermittelt. In einigen Fällen liess sich der Aggregationsgrad nur mit *in situ*-dargestelltem Material ermitteln.

Typische Werte für die eingesetzten Mengen sind: 30 bis 45 g THF und RLi-Molalitäten von nominal 25 bis 400 mm. Die Bestimmung des Assoziationsgrades sei am Beispiel des Lithium[(*tert*-butyl)essigsäure-methylester]enolats **2** beschrieben.



$[\mathbf{2} \cdot (\text{THF})]_4$
im Kristall

$[\mathbf{2} \cdot (2\text{THF})]_2$
in THF-Lösung bei -108°C

Der Röntgenstrukturanalyse [18] zufolge liegt **2** im Kristall als kubisches Tetramer mit 4 THF-Liganden vor. Wie im *Exper. Teil* beschrieben werden im späteren Kryoskopiegefäss (SBK) Kristalle von **2** gezüchtet, isoliert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Zusatz einer definierten Menge THF betrug die Konzentration der Lösung bezüglich monomerem **2** $c_{\text{nominal}} = 115,4$ mmol/kg. Die aus dem Schmelzpunkt der Abkühlkurve nach der bekannten Gl. 1

$$\Delta T = E_k \cdot c_{\text{exp}} \quad (1)$$

errechnete faktische Konzentration c_{exp} war 53,2 mm. Der Assoziationsgrad n beträgt somit

$$n = \frac{c_{\text{nominal}}}{c_{\text{exp}}} = 1,95 \quad (2)$$

Da demnach **2** in Lösung geringer aggregiert ist als im Kristall, muss bei der Berechnung von n zusätzlich assoziiertes THF mitberücksichtigt werden⁴⁾. Die korrigierte nominale Konzentration c'_{nominal} beträgt 116,1 mm und der korrigierte Assoziationsgrad

$$n' = \frac{c'_{\text{nominal}}}{c_{\text{exp}}} = 1,96 \quad (3)$$

2 ist im Durchschnitt dimer in THF-Lösung bei -108°C .

F) Fehlerquellen und Genauigkeit. – Bei der so durchgeführten Bestimmung des Aggregationsgrades sind einige systematische Fehler zu berücksichtigen: Erzeugung von *Joule'scher* Wärme durch Rühren, Erwärmung des Pt-100-Fühlers durch Meßstrom, Messung unter Ar-Überdruck, nichtlinearer Kennlinienverlauf der Temperaturmesseneinheit. Diese Fehler eliminieren sich, da die Eichmessungen unter identischen Bedingungen erfolgten⁵⁾. Die Thermometerkalibrierung wurde regelmässig überprüft.

Kristalline Verbindungen dürfen beim Trocknen weder gebundenes THF verlieren⁶⁾, noch darf Alkan vom Waschvorgang anhaften⁷⁾). Die Substanz darf bei der Messung nicht ausfallen⁹⁾.

Jeder individuelle Wert der angegebenen Assoziationsgrade n wurde zur Mittelung zufälliger Fehler aus 5 Schmelzpunktmessungen bestimmt. Zufällige Wägefeler sind verglichen mit der Streuung der Schmelzpunkte im allgemeinen weit geringer. Die jeweils angegebenen Fehlergrenzen $\pm \Delta n$ errechnen sich aus dem bekannten Fehlerfortpflanzungsgesetz. Der durchschnittliche relative Fehler sämtlicher beschriebenen Werte n beträgt 6%.

G) Einzelbeispiele. – Die nach den gefundenen Assoziationsgraden in Klammern angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die formal monomere LiOV (c_{nominal} [mmol/kg THF]). Die prozentual angegebenen Anteile der Aggregate resultieren aus der idealisierten Annahme von maximal zwei im Gleichgewicht befindlichen Spezies. Es werden folgende Abkürzungen benutzt: Kryoskopie (Kr.), Ebullioskopie (Eb.), Dampfdruckosmometrie (Do.), Differentialdampfdruckbarometrie (Dd.), Monomer (M), Dimer (D), Tetramer (T).

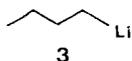
LiOV mit C,Li-Bindung

Butyllithium (3)

Gefunden:

$$n = 2,38 \pm 0,13 (92,9); 81\% \text{ D}, 19\% \text{ T};$$

$$n = 2,78 \pm 0,09 (429,7); 61\% \text{ D}, 39\% \text{ T}.$$



BuLi ist wie Pentyl- und Octyllithium [20] hexamer in Benzol und Cyclohexan [4] [21]. Bei 25°C in Et_2O (Dd.) liegt ein Tetramer vor [16]. Kinetischen Messungen [22] zufolge ist **3** bei -40°C in THF gleichfalls tetramer. Nach jüngsten NMR-Untersuchungen [7]

⁴⁾ Es wird angenommen, dass in monomeren oder aggregierten Spezies Li tetrakoordiniert und eine entsprechende Anzahl von THF-Molekülen im zeitlichen Mittel permanent assoziiert ist [19]. Entsprechend wurden alle Werte für n korrigiert. Wegen der niederen eingesetzten Konzentration und wegen des teilweise im Fall der kristallinen Verbindungen bereits eingebrachten THF sind die Abweichungen von den unkorrigierten Werten meist minimal und liegen innerhalb der Fehlergrenze.

⁵⁾ Eine Abschätzung gemäss [11] ergibt zudem, dass die Absolutfehler durch Rühren und Pt-100-Erwärmung vernachlässigbar gering sind. Bei vergleichenden Messungen unter dem angegebenen Ar-Überdruck und Normaldruck konnten wir keine Unterschiede feststellen.

⁶⁾ Derartige Fälle sind leicht am «Zerfallen» der Kristalle zu erkennen; vgl. z. B. die Darstellung von Et_2O -freiem PhLi im *Exper. Teil*.

⁷⁾ Das üblicherweise verwendete Hexan lässt sich auch bei $< -20^\circ\text{C}$ leicht im Ölpumpenvakuum abziehen.

⁸⁾ Das ^1H -NMR-Spektrum der deuterolierten Kristalle dient zusätzlich der Reinheits- und Einheitlichkeitskontrolle.

⁹⁾ Dies ist in der gewählten Apparatur optisch leicht überprüfbar.

existiert ein temperaturabhängiges D/T-Gleichgewicht zwischen -30°C und -100°C in reinem THF; der Tetramer-Anteil nimmt mit steigender Temperatur ebenso wie mit steigender Konzentration zu. Bereits geringe Mengen Hexan führen zum ausschliesslichen Vorliegen des Tetrameren. Mit Hilfe von Gl. 4 und der Gleichgewichtskonstanten K^{10} (Gl. 5)



$$K_{-109^{\circ}\text{C}} = \frac{[(\text{D} \cdot 4\text{THF})]^2}{[(\text{T} \cdot 4\text{THF})] \cdot [\text{THF}]^4} = 9,83 \cdot 10^{-6} \text{ l}^3/\text{mol}^3 \quad (5)$$

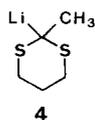
lässt sich aus den NMR-Ergebnissen berechnen:

$$n_{\text{NMR}} = 2,18 \quad (93)$$

und

$$2,49 \quad (429).$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den kryoskopischen Werten.



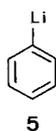
2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian (4)

Gefunden:

$n = 1,18 \pm 0,03$ (118,2); 18% D, 82% M¹¹);

$n = 1,11 \pm 0,13$ (150,3); 11% D, 89% M¹²).

Das Lithiodithian **4** kristallisiert mit TMEDA als Dimer [24], auch mit THF liegt anhand des Lösungsmittelgehalts der Kristalle ein Dimer $[\text{4} \cdot (2\text{THF})]_2$ vor [25]. Chemische Hinweise sprechen für ein temperaturabhängiges M/D-Gleichgewicht in THF-Lösung¹³). Das ¹³C-NMR-Spektrum [27] des doppelt markierten **4** bestätigt das über die Kryoskopie bestimmte vorwiegende Vorliegen von monomerem **4** bei tiefen Temperaturen in THF. Zur Kryoskopielösung von **4** zugesetztes TMEDA (1 Äquiv.) ist, wie die erneute Schmelzpunktbestimmung zeigt, nur wenig mit dem Li-Derivat assoziiert ($78 \pm 19\%$ freies TMEDA!).



Phenyllithium (5)

Gefunden:

$n = 1,61 \pm 0,05$ (258,9); 39% M, 61% D.

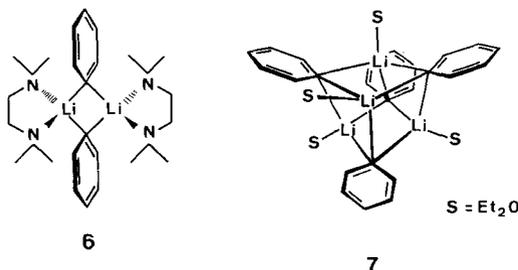
PhLi bildet im Kristall ein dimeres TMEDA-Addukt **6** [1] und ein tetrameres Et₂O-haltiges Aggregat **7** [2].

¹⁰) K wurde nach Daten aus [23] und einer extrapolierten Dichte für THF $d_4^{-109} = 1,023 \text{ g/ml}$ ermittelt.

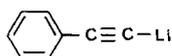
¹¹) Es wurden die gelösten Kristalle von $(\text{4} \cdot 2\text{THF})_2$ gemessen.

¹²) Verbindung **4** wurde *in-situ* dargestellt und die Konzentration c_{nominal} über die Eduktvolumina bestimmt.

¹³) Bei sehr langsamer Zugabe einer THF-Lösung von **4** (hexanfrei) zu in 18fachem Überschuss vorgelegtem AcCl in THF erhält man nach Hydrolyse die Additionsprodukte von *einem* bzw. *zwei* Äquiv. **4** an AcCl im Verhältnis: 2-Acetyl-2-methyl-1,3-dithian/1,1-Bis(2-methyl-1,3-dithian-2-yl)äthanol = 1:2,2 (-20°C) bzw. 5,5:1 (-107°C) [26].



In Lösung wird **5** in der Übersichtsliteratur [4] meist (aufgerundet) eine reine Dimerstruktur zugesprochen. Die klassischen Arbeiten von *Wittig et al.* [28] zeigen eine Konzentrationsabhängigkeit des Aggregationsgrads von **5** in Et₂O (Eb.) von $n = 1,64$ (70 mm) bis $n = 2,17$ (350 mm). *West & Waack* bezeichnen **5** zwar in der Originalarbeit [16] ebenfalls als «Dimer», messen jedoch einen Aggregationsgrad $n = 1,6$ in THF (Dd.) zwischen $c = 0,1 \cdots 0,7M$. Kinetischen Messungen [22] der gleichen Autoren zufolge ist in THF $n = 1,56$ (+22°C) bzw. $n = 1,49$ (–40°C). Nach ⁷Li-NMR-Messungen von *Ladd & Parker* [29] ist **5** monomer in Et₂O. Ebenfalls monomer in Benzol (Kr.) ist das TMEDA-Addukt [1]. Dagegen ist **5** aufgrund von ¹³C-NMR-Untersuchungen [7] [23] ein reines Dimer bei –118°C in THF/Hexan *ca.* 1:2.



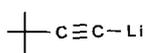
8

Lithiophenylacetylen (8)

Gefunden:

$n = 1,95 \pm 0,12$ (52,0); 5% M, 95% D.

Mit zweizähligen Aminliganden ist **8** im Kristall entweder polymer [30] oder dimer [31]. ¹³C-NMR-Messungen [32] zufolge ist **8** sowohl in reinem THF in Gegenwart von bidentaten Aminen als auch in THF/Hexan ohne Amin bei *ca.* –100°C ein reines Dimer. Dies deckt sich mit den kryoskopischen Messungen.



9

(tert-Butyl)lithioacetylen (9)

Gefunden:

$n = 2,88 \pm 0,17$ (145,9); 56% D, 44% T.

Nach neuen ¹³C-NMR-Messungen von *Fraenkel & Pramanik* [33] liegt **9** als statisches Tetramer in 1,5M THF-Lösung zwischen +27° ··· –90°C vor; es wurde die mit jeweils ⁶Li und ⁷Li markierte Spezies untersucht. Dabei taucht im Spektrum der ⁶Li-Verbindung bei um *ca.* 0,6 ppm tieferem Feld als das Heptuplett des Tetrameren ein Signal auf, das nicht diskutiert wird und das dem im Gleichgewicht befindlichen Dimeren zugeordnet werden könnte. Im Spektrum der ⁷Li-Verbindung ist dieses Signal durch das breitere Tetrameren-multipllett verdeckt.

Aus dem kryoskopisch bestimmten Wert n errechnet sich für das Gleichgewicht 4 über *Gl. 5* eine Gleichgewichtskonstante $K = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ l}^3/\text{mol}^3$. Die in [33] angegebene Konzentration «1,5M» bezieht sich vermutlich auf Raumtemperatur; für –108°C lässt sich $c = 1,7 \text{ m}$ abschätzen. Mit K berechnet sich daraus ein Verhältnis von 71% Tetramer und 29% Dimer, entsprechend $n = 3,42$ und einem umgerechneten NMR-Integralverhältnis von 83:17. Dies würde den in [33] abgebildeten Spektren nahekommen.

Lithiumorganische Verbindungen mit Lithium-Heteroatom-Bindung

Enolate



10

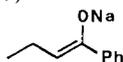
Lithium-1-cyclopentenolat (10)

Gefunden:

 $n = 2,78 \pm 0,06$ (302,6); 39% T, 61% D; $n = 2,73 \pm 0,07$ (209,8); 36% T, 64% D; $n = 2,61 \pm 0,17$ (134,9); 31% T, 69% D.

Das Lithiumenolat **10** liegt im Kristall als kubisches Tetramer vor [34]. Spektroskopische Untersuchungen über die Struktur von **10** in Lösung existieren unseres Wissens nicht.

Der Assoziationsgrad des Natrium-butyrophenonenolats **11** beträgt in Et₂O $n = 3,1$ [35] (Eb.; $c = 0,13 \cdot \cdot \cdot 0,63$ m).

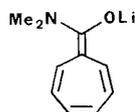


11



12

Lithioisobutyrophenonenolat **12** existiert nach ¹H-NMR-Messungen [36] in THF als stark temperaturabhängiges Gleichgewicht zweier Spezies; die bei +40°C vorherrschende Verbindung ist Zuordnungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten zufolge ein Tetramer. In Dimethoxyethan werden bei –60°C beide Aggregate getrennt beobachtet; das Dimer überwiegt (ca. 85%). Lithiumphenolate sind aufgrund kolligativer Messungen (Benzol, Dioxan (Kr. [6]), Dioxolan, Pyridin (Dd. [5])) je nach Substitutionsmuster und Konzentration unterschiedlich stark aggregiert ($n = 0,9 \cdot \cdot \cdot 3,9$).



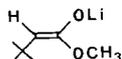
1

Lithium-8-(N,N-dimethylamino)heptafulven-8-olat (1)

Gefunden:

 $n = 1,56 \pm 0,03$ (105,6); 56% D, 44% M; $n = 1,55 \pm 0,12$ (48,0); 55% D, 45% M; $n = 1,37 \pm 0,16$ (27,8); 37% D, 63% M.

Das Lithiumenolat **1** eines Carbonsäuredimethylamids bildet im THF-haltigen Kristall laut Röntgenstrukturanalyse dimere Einheiten [37]. Hinweise auf ein M/D-Gleichgewicht in THF-Lösung ergeben sich aus den temperaturabhängigen UV/VIS-Spektren von **1**, die isobestische Punkte aufweisen [38]. Die langwelligste Absorption des Monomeren von **1** würde danach bei 569 nm (–90°C), die des Dimeren bei 551 nm (+15°C) liegen¹⁴⁾. Nach Zusatz von 1 Äquiv. (i-Pr)₂NH zur Kryoskopielösung von **1** ergibt die erneute Schmelzpunktbestimmung, dass das Amin praktisch nicht mit dem Enolat komplexiert (95 ± 9% freies Amin; (i-Pr)₂NH selbst ist in THF-Lösung monomer).



2

Lithium-enolat des (tert-Butyl)essigsäure-methylesters (2)

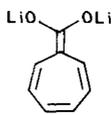
Gefunden:

 $n = 1,96 \pm 0,13$ (116,1); 96% D, 4% M.

Der lithiierte Carbonsäureester **2** ist im THF-haltigen Kristall tetramer [18] (s. oben). Molmassenbestimmungen von Halaška & Lochmann [40] an verschiedenen Isobutter-

¹⁴⁾ Diese Werte resultieren aus Messungen an **1** in reinem THF ohne überschüssiges BuLi; **1** wurde mit 1 Äquiv. LDA erzeugt; $c = 50$ mm, $\log \epsilon = 2,2$ [39].

säure-esterenolaten (Do.) erbrachten Aggregationsgrade von 1,7 bis 3,5 in THF (Konz. bereich $0,03 \cdots 0,34M$) und 2,8 bis 6,6 in Benzol ($0,06 \cdots 0,42M$); sterisch anspruchsvollere Ester sind dabei weniger stark assoziiert. Die in [40] angegebenen Werte für n sind über einen weiten Konzentrationsbereich gemittelt; auf die Konzentrationsabhängigkeit von n wird nicht eingegangen.



13

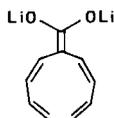
Dilithium-heptafulven-8,8-diolat (13)

Gefunden:

$$n = 4,27 \pm 0,28 (166,2);$$

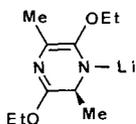
$$n = 4,36 \pm 0,22 (151,2); \text{ oligo-/polymer.}$$

Das in THF sehr gut lösliche Carbonsäure-dilithiumderivat **13** weist im UV/VIS-Spektrum [38] im langwelligen Teil bei Variation der Temperatur einen isosbestischen Punkt auf¹⁵⁾. Dies spricht für ein Gleichgewicht zweier oder mehrerer [41] Spezies. Die Polymernatur von **13** in THF-Lösung wird durch das NMR-Spektrum [38] bestätigt: man erhält nur sehr breite, strukturlose Signale. Die gleiche Beobachtung bezüglich des ¹H-NMR-Spektrums von Dilithio-cyclononatetraencarbonsäure **14** in THF beschreibt Boche et al. [42].



14

Chirale Aza-enolate



15

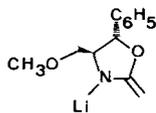
Lithiiertes Diketopiperazin-bis lactimether 15

Gefunden:

$$n = 1,17 \pm 0,04 (66,9); 17\% \text{ D, } 83\% \text{ M};$$

$$n = 1,11 \pm 0,05 (39,8); 11\% \text{ D, } 89\% \text{ M.}$$

Das von Schöllkopf [43] für enantioselektive Synthesen verzweigter Aminosäuren beschriebene Reagens **15** bildet, aus einer Lösung des Racemats kristallisierend, dimere Einheiten homochiraler Spezies, deren Struktur vor kurzem [44] röntgenographisch ermittelt wurde. Die experimentellen Reaktionsergebnisse (Angriff von Elektrophilen mit der Topizität $ul - 1,4$) [43] lassen sich allerdings – in Übereinstimmung mit dem kryoskopischen Befund – besser unter der Annahme von monomerem als von dimerem **15** rationalisieren.



16

Lithiiertes Methoxymethyl-phenyloxazolin 16

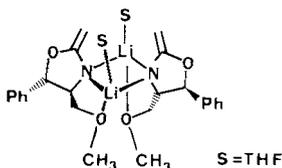
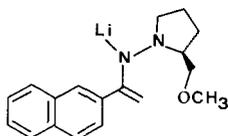
Gefunden:

$$n = 2,07 \pm 0,11 (79,5); 4\% \text{ T, } 96\% \text{ D};$$

$$n = 2,02 \pm 0,21 (46,4); 1\% \text{ T, } 99\% \text{ D.}$$

¹⁵⁾ In reinem THF ohne überschüssiges BuLi, $c = 57 \text{ mm}$, wird gefunden: Absorptionsmaximum 634 nm ($+15^\circ\text{C}$) bzw. 654 nm (-90°C), $\log \epsilon = 2,2$ [39].

Das chirale lithiierte «*Meyers-Oxazolin*» **16** [45] kristallisiert mit 1 Äquiv. THF¹⁶⁾. Es kann angenommen werden, dass die Methoxygruppe das Lithium intramolekular komplexiert. Ein damit vereinbarer Strukturvorschlag für das dimere **16** ist in der Formel **17** gezeigt.

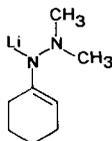
**17****18**

Lithiiertes «*SAMP*»-Hydrazon **18**

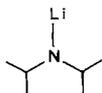
Gefunden:

$n = 1,08 \pm 0,04$ (53,4); 8% D, 92% M.

Die schönen, aber für die Röntgenstrukturanalyse nicht geeigneten Kristalle (Bildung von «Zwillingen») des blutroten Lithio-«*SAMP*»-Hydrazons **18** [46] enthalten 2 Äquiv. THF, was für das Vorliegen eines Monomeren spricht. Lithium wäre dabei von zwei Solvensmolekülen und intramolekular durch die Methoxygruppe komplexiert. MNDO-Rechnungen [46] sagen eine monomere, am terminalen Enolat-C-Atom metallierte Spezies voraus. Die Kryoskopie bestätigt das überwiegende Vorliegen von monomeren **18** in Lösung. Nach einer Röntgenstrukturanalyse von *Collum*¹⁷⁾ bildet das lithiierte Cyclohexanon-*N,N*-dimethyl-hydrazon **19** in aus einer THF/Hexan-Lösung gewonnenen Kristall ein lösungsmittelfreies Polymer.

**19**

Lithium ist dabei einerseits an das Azaenolat-N-Atom eines Moleküls gebunden als auch über dem 4-zentrigem π -System des Nachbarmoleküls fixiert. Osmometrische Messungen an **19** in THF (25°C) ergeben einen mittleren Assoziationsgrad von $n = 3,5$.

**20**

Lithium-diisopropylamid (**20**)

Gefunden:

$n = 1,63 \pm 0,07$ (103,5); 63% D, 37% M;

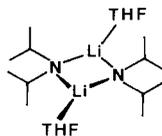
$n = 1,51 \pm 0,11$ (53,8); 51% D, 49% M.

Von dem als «Standardbase» eingesetzten Amid **20** existiert bislang keine Röntgenstrukturanalyse. In THF-Lösung erzeugtes **20** kristallisiert beim Eindampfen mit 1

¹⁶⁾ Der THF-Gehalt wurde durch Zersetzen der Kristalle mit CD₃OD bestimmt. Die von uns erhaltenen dünnen Nadeln von **16** eignen sich nicht zur Röntgenstrukturanalyse.

¹⁷⁾ Wir danken Herrn Prof. *Collum*, Cornell University, für die Übermittlung dieser noch nicht veröffentlichten Ergebnisse.

Äquiv. THF [25]. Neuere Kristallstrukturen von Et₂O-haltigen Lithiumamiden sind [Li{N(SiMe₃)₂}(OEt₂)₂]₂ [47], *trans*-[Li(μ-(2,4,6-tri-*t*-butyl)phenyl)amid)]₂ [48], [(PhCH₂)₂NLi·OEt₂]₂ [49] und [LiN(SiMe₃)₂·12-krone-4] [50], das erste einkernige Lithiumamid. Daraus lässt sich als wahrscheinliche Struktur im kristallinen LDA aus THF das Dimer **21** mit einer Koordinationslücke am Lithium ableiten. **21** sollte auch den Dimeranteil in Lösung stellen.

**21**

H) Schlussbemerkung. – Nach den vorliegenden Daten sind alle LiOV in THF bei -108°C weniger oder gleich stark aggregiert wie im Kristallzustand oder in Kohlenwasserstoff-Lösung. Dies ist einerseits als Folge des Massenwirkungsgesetzes (MWG) z. B. nach *Gl. 4* zu deuten; die eingesetzten Konzentrationen sind relativ niedrig, THF ist in hohem Überschuss vorhanden. Andererseits ist, wie ebenfalls *Gl. 4* zeigt, die Gleichgewichtsseite der desaggregierten Spezies diejenige mit geringerer Gesamtteilchenzahl. Abkühlung begünstigt also die weniger stark assoziierte Verbindung entropisch.

Während der Temperatureinfluss auf die Gleichgewichtslage naturgemäss durch Kryoskopie nicht untersucht werden kann, sind Messungen bei verschiedenen Konzentrationen in Übereinstimmung mit dem MWG¹⁸⁾. Die vorliegende Arbeit gibt erstmals Auskunft über den Aggregationsgrad präparativ wichtiger LiOV unter den für viele Anwendungen meist benutzten Bedingungen: im Lösungsmittel THF und bei tiefer Temperatur! In weiteren Arbeiten werden wir zeigen, dass die hier in Lösung nachgewiesenen Aggregate direkt an Reaktionen mit Elektrophilen beteiligt sein können.

Wir danken Herrn Prof. J. Daub, Frl. E. Pirzer (Universität Regensburg), Herrn Prof. D. Enders, Herrn Dr. K. Kremer (Universität Bonn) und Herrn J. Hansen (ETH Zürich) für die Überlassung von Chemikalien. Herrn W. Sauter (ETH Zürich) sind wir für die Anfertigung eines elektronischen Geräts dankbar. Der *Badischen Anilin- und Sodafabrik*, Ludwigshafen, und der Firma *Bayer AG*, Leverkusen, danken wir für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Abkürzungen. HV.: Hochvakuum, LM: Lösungsmittel, LDA: Lithium-diisopropylamid, TMEDA: Tetramethyläthylendiamin, SBK: Steilbrustkolben, LN₂: flüssiger Stickstoff.

Geräte. Digitalthermometer: *S 1224 Fa. Systemtechnik*, Schweden; Messbereich $-120^{\circ}\cdots+120^{\circ}$; Anzeigege nauigkeit 0,001°; Analogausgang 100 mV/°C; das Gerät wurde ständig betriebswarm gehalten. *Pt-100*-Messfühler: Typ 4262, 4-mm-Durchmesser; Vierleitermessung, Meßstrom 2,5 mA. Gegenspannungsquelle: selbstgefertigt, regelbar von 7–12 V über Präzisionspotentiometer mit arretierbarem Feintrieb; Spannungskonstanthaltung über *IC 7145 (ITT)*. Schreiber: Recorder 1100 Fa. *W + W Electronic*, Basel. Gewählte Parameter: Papiervorschub 2 cm/Min., Empfindlichkeit 1,5° für Vollausschlag ($5,9 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}/\text{mm}$). Vakuummantelgefäss (Saugflasche 250 ml): Fa. *Schott*, Mainz, *Duran 50*-Glas; der Saugstutzen wurde abgeschmolzen. Kryoskopiegefäss (Steilbrustvorlage 50 ml mit Normschliff 14,5); Fa. *Möller*, Zürich. Rührmagnet *Alnico*, Tragkraft 47 kp; Fa. *Maurer*, Grüningen (Schweiz).

¹⁸⁾ Vgl. auch das Beispiel der Lithiumphenoxide in [5].

Verwendete Chemikalien und Reinigung. BuLi (ca. 1,6M Lösung in Hexan) und MeLi (ca. 1,6M Lösung in Et₂O): *Metalgesellschaft* Frankfurt; Titerbestimmung mit Diphenyllessigsäure [51]. Diisopropylamin: *BASF*; Destillation über CaH₂. THF: *BASF*; zweifache Destillation über KOH, Rückfluss unter Ar über LiAlH₄ in der Umlaufapparatur; Entnahme aus einer mit Serumkappe und Teflonhahn verschlossenen Vorlage mit Spritzen. Hexan und Benzol: *Fluka, puriss.*; Trocknung über Na-Draht. Et₂O: Trocknung wie THF. Methylcyclohexan: Dest. über Na. TMEDA: Destillation über CaH₂. Quecksilber: Merck, z. Analyse/Polarographie. Ph₃CH: *Fluka, purum*; umkristallisiert aus EtOH. Naphthalin: *Fluka, puriss. trans*-Stilben: *Fluka purum* für Scintillation. (*t*-Butyl)acetylen: *Fluka pract.* Phenylacetylen: *Fluka purum*. (–)-(4*S*,5*S*)-4-Methoxymethyl-2-methyl-5-phenyl-2-oxazolin («*Meyers Oxazolin*»): *E.G.A.* Iodbenzol: *Fluka puriss.* Acetylchlorid: *Siegfried*, Zolingen, frisch geöffnete Ampullen. (*t*-Butyl)acetylchlorid: *Fluka*.

Verbindungen, die nach Literaturvorschriften synthetisiert wurden: 1-Trimethylsiloxycyclopenten [52], 2-Methyl-1,3-dithian [53], *rac.*-2,5-Diäthoxy-3,6-dimethyl-3,6-dihydropiperazin [54], Methyl-3,3-dimethylbutyrat¹⁹⁾, 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäure [55] und -*N,N*-dimethylamid [56], (2*S*)-1-[1-(2-naphthyl)äthylidenaminol-2-(methoxymethyl)pyrrolidin] [57] («*SAMP-Hydrazon*»).

Bereitung der Messproben und Kryoskopieexperiment. – Die Darstellung der einzelnen Meßsubstanzen erfolgte analog dem unten beschriebenen typischen Kryoskopieexperiment jeweils im 50-ml-SBK. Die Wägeprozeduren wurden sinngemäss variiert.

Es wurde durchweg die Serumkappen-/Spritzentechnik angewandt. Die Ar-Zufuhr und das Anlegen von Vakuum an den Reaktions-/Kryoskopiekolben erfolgten über durch die Serumkappe gestochene Kanülen; Drucke von 10⁻⁶ Torr sind so ohne weiteres möglich. Alle Wägungen wurden auf 0,1 mg genau ausgeführt. Vor Auswägen des gesamten Kryoskopiekolbens wurde zur Vermeidung systematischer Fehler der innere Ar-Überdruck durch Einstechen einer dünnen, offenen Kanüle dem Umgebungsdruck angeglichen. In Fällen, in denen der Reaktionskolben zur Kristallzucht von der Ar-Linie abgekoppelt war, wurde mit Paraffin versiegelt. Für Messungen bei mehreren Konzentrationen wird hier nur eine typische Darstellung beschrieben.

Typisches Kryoskopieexperiment am Beispiel des Lithio-«SAMP»-Hydrozons (18). – Ein trockener SBK wird mit einem 5-cm-Magnetührstab und einer tarierten Serumkappe versehen; nach Anlegen von Vakuum, Begasen mit Ar und Druckausgleich (s. o.) wird die Leertara bestimmt. Im HV. wird mehrfach ausgeheizt und mit Ar gespült. Aus dem «SAMP»-Hydrazon und LDA werden nun, wie weiter unten beschrieben, aus einer THF/Hexan-Lösung Kristalle von **18** gezüchtet. Nach Abziehen der Mutterlauge, Waschen und Trocknen wird ein parallel geführter Ansatz zur ¹H-NMR-Analyse mit CD₃COOD «gequencht».

Der Kolben mit den trockenen Kristallen von **18** wird auf RT. gebracht und die Serumkappe rasch gegen eine frische, tarierte ersetzt²⁰⁾. Dabei eingedrungene Spuren von O₂, die wegen des Ar-«blankets» nicht mit den Kristallen am Boden in Kontakt kommen, werden durch kurzes Anlegen von HV. und Spülen mit Ar entfernt. Nach Ausgleich des Ar-Überdrucks (s. o.) wird der Kolben mit den Kristallen gewogen, die Gummischiebe (Fig. 2) übergestülpt und die Anordnung im Vakuummantelgefäss befestigt. Nach Einstechen der Ar-Kanüle wird der Pt-100-Messfühler eingeführt (eine winzige Spur Schliffet ist hilfreich) und das Mantelvakuum angelegt. Der Messfühler wird genau zentriert und das äussere LN₂-Bad aufgefüllt. Während der Anfangsphase des Abkühlens wird unter Rühren eine entsprechende, in der Spritze exakt rückgewogene Menge THF zugegeben und die vollständige Lösung der Kristalle kontrolliert. Die Kühlgeschwindigkeit kann durch die Güte des Vakuums variiert werden. Sie beträgt im Bereich des Schmelzpunkts etwa 1,5°/Min. bei 5 · 10⁻² Torr (Temperaturdifferenz Schmp. THF – Sdp. LN₂ = 87°). Die Abkühlkurve wird aufgezeichnet (Fig. 1a). Während der Unterkühlung wird erneut auf Klarheit der Lösung geprüft. Nach Aufheben der Unterkühlung wird die Kurve etwa 20 Min. weiterverfolgt. Das LN₂-Bad wird entfernt und unter Beibehaltung der Rührgeschwindigkeit die Auftaukurve (Fig. 1b) registriert. Das Vakuummantelgefäss beschlägt sofort mit Eis, die Auftaurate ist bei gleichem Vakuum etwa 1,8°/Min. Nachdem die letzten Lösungsmittelkristalle geschmolzen sind, wird sichergestellt, dass die Meßsubstanz vollständig gelöst ist. Der gesamte Abkühl- und Auftauvorgang wird viermal wiederholt. Nach Fig. 1 werden die Schmelzpunkte extrapoliert und gemittelt. Das leere Kryoskopiegefäss wird in der eingangs beschriebenen Weise nochmals tariert; für die Berechnung der Kristallmenge der LiOV wird die gemittelte Leertara verwendet.

Warnung: Während ca. 270 Messungen, die in der beschriebenen Weise durchgeführt wurden, traten keinerlei Glasbrüche auf. Trotzdem sollten die üblichen Sicherheitsvorkehrungen im Zusammenhang mit Vakuum

¹⁹⁾ Die Darstellung erfolgte aus dem Säurechlorid und MeOH.

²⁰⁾ Dieser Serumkappenwechsel ist nötig, da während der Reaktionsdurchführung das ursprüngliche Septum eine nicht definierte Menge an Lösungsmitteldämpfen aufnimmt (bis zu 300 mg; Wägefehler!).

apparaturen berücksichtigt werden. Insbesondere zu beachten ist, dass das Kryoskopiegefäss (8, Fig. 2) gegen Unter- und Überdruck stabil sein muss.

Synthesen. – *Butyllithium* (3). Im SBK werden *ca.* 3 ml BuLi-Lösung vorgelegt und das LM bei RT. abgezogen. Anschliessend wird einige Stunden bei RT./ 10^{-3} Torr getrocknet und ausgewogen. Über den Titer berechnete und gewogene Menge stimmen überein.

2-Lithio-2-methyl-1,3-dithian (4). – a) *Messung mit aufgelösten Kristallen*²¹⁾. Im SBK werden 1,15 g (8,53 mmol) 2-Methyl-1,3-dithian vorgelegt (Rückwägung der Spritze) und in 3,5 ml THF gelöst. Bei -78° werden 4,95 ml (8,56 mmol) BuLi-Lösung (1,73M) unter Rühren tropfenweise zugesetzt und die milchige Suspension innerhalb 2 Std. auf -10° erwärmt. Nach Zugabe von 2,5 ml THF wird die klare Lösung im Kryostaten bei -20° beginnend mit einer Geschwindigkeit von $80^{\circ}/24$ Std. bis -80° gekühlt. Die Mutterlauge wird bei -80° abgezogen, die weissen, feinen Kristalle bei gleicher Temp. 2mal mit 2 ml Hexan gewaschen und bei $-35^{\circ}\cdots-25^{\circ}$ 2,5 Std. bei $5\cdot 10^{-2}$ Torr getrocknet.

b) «in situ»-Herstellung. Zu 983,2 mg (7,323 mmol) im SBK vorgelegtem 2-Methyl-1,3-dithian in 10 ml THF werden bei -70° unter Rühren 4,23 ml (7,32 mmol) BuLi-Lösung (1,73M) getropft. Nach 30 Min. Rühren der klaren Lösung bei -60° wird bei $-20^{\circ}\cdots 0^{\circ}$ des LM innerhalb 2,5 Std. i. V. abgezogen. Der kristalline Rückstand wird ohne Wägung zur Messung eingesetzt.

c) *Zusatz von TMEDA*. Nach Ende der Messreihe von b werden bei -80° 1,11 ml (7,32 mmol) TMEDA zugespritzt und erneut kryoskopiert.

Phenyllithium (5). Die Herstellung von 5 für die Kryoskopie erfolgte nach [58] in modifizierter Form. In einer i. HV. ausgeheizten Apparatur nach Fig. 4, bestehend aus Metallierkolben, Gummistopfen, Magnetrührstab und seitlich montiertem Rührmagnet, wird durch Einstechen einer dünnen offenen Kanüle ein von unten nach oben gerichteter Ar-Strom erzeugt, der das Durchtreten von Flüssigkeit durch die Fritte verhindert (obere Gaszufuhr geschlossen). In der Fritte werden 3,0 ml (26,9 mmol) Iodbenzol in 10,5 ml Benzol vorgelegt. Unter kräftigem Rühren werden 14,3 ml (23,3 mmol) BuLi-Lösung (1,63M) innerhalb 1 Std. bei RT. zugetropft; der untere Ar-Hahn bleibt dabei geöffnet, die offene Kanüle braucht nur nach Neuzusatz von je 1–2 ml für einige Sek. eingestochen zu werden. Nach 20 Min. Weiterrühren wird unter Öffnen der oberen Ar-Zufuhr die entstan-

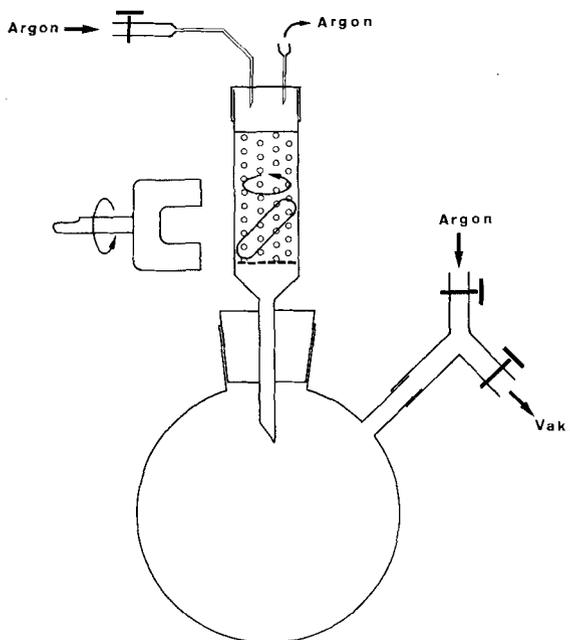


Fig. 4.
Apparatur zur Herstellung
von Phenyllithium (5)

²¹⁾ Die Darstellung erfolgte nach der modifizierten Literaturvorschrift [26].

dene Suspension abgesaugt und das PhLi unter sinngemässer Variation der Gaszufuhr mit zweimal 8 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wird in LN₂ eingefroren und der Rückstand 20 Min. i. HV. getrocknet. Nach Auftauen wird das PhLi in der Fritte im Ar-Gegenstrom in 8 ml Et₂O gelöst und mit der Spritze in einen tarierten SBK überführt. Das nach kurzem Stehen bei -78° (ca. 1–2 Std.) sehr schön auskristallisierte PhLi wird bei -80° von der Mutterlauge befreit, mit 2mal 1 ml Et₂O gewaschen und nochmals aus 8 ml Et₂O in der gleichen Weise umkristallisiert. Die gewaschenen Kristalle werden kurz bei -80° , dann bei RT./ 10^{-2} Torr über Nacht unter Rühren getrocknet. Durch entweichenden Et₂O werden die Kristalle «gesprengt». Man erhält ein mehlfines, weisses Pulver; das Verhältnis PhLi/Et₂O beträgt 69:1 (¹H-NMR-Analyse nach Zersetzen mit CD₃OD; der restliche Et₂O-Anteil wurde bei der Auswertung der Kryoskopieergebnisse berücksichtigt).

Lithio-phenylacetylen (8) (vgl. [30–32]). Im SBK werden 2,13 g (20,9 mmol) Phenylacetylen in 10 ml Hexan gelöst und bei -30° mit 8,0 ml (13,8 mmol) BuLi-Lösung (1,73M) tropfenweise unter Rühren deprotoniert; das metallierte Produkt fällt sofort aus. Unter Erwärmen auf RT. wird 1 Std. weitergerührt. Die Mutterlauge wird abgezogen und der Rückstand mit 20 ml Hexan gewaschen. Bei RT. wird über Nacht bei $5 \cdot 10^{-6}$ Torr getrocknet. Man erhält **8** als feines, weisses Pulver.

(*tert-Butyl*)*lithioacetylen (9)* (vgl. [33]). Im SBK werden 1,0 ml (8,2 mmol) (*tert-Butyl*)acetylen in 3,0 ml Methylcyclohexan bei 0° tropfenweise unter Rühren mit 4,0 ml (6,92 mmol) BuLi-Lösung (1,73M) versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Std. Weiterrühren wird bei 0° i. HV. eingedampft und 3 Std. bei $5 \cdot 10^{-2}$ Torr getrocknet, wobei kurzzeitig auf ca. 50° erwärmt wird. Nach Zersetzen des erhaltenen Pulvers mit CD₃COOD zeigt das ¹H-NMR-Spektrum ausschliesslich vollständig deuteriertes (*tert-Butyl*)acetylen.

Lithium-1-cyclopentenolat (10). Zur Gewinnung von völlig Et₂O-freiem Material wurde die Literaturvorschrift [35] modifiziert. Im SBK werden 1,90 g (11,7 mmol) 1-(Trimethylsilyloxy)cyclopenten in 25 ml THF bei -50° langsam mit 8,2 ml (12,9 mmol) MeLi-Lösung (1,57M) versetzt. Nach 20 Min. Rühren bei 0° wird i. HV. eingedampft, der Rückstand in 5,7 ml Hexan suspendiert und THF zugesetzt, bis eine klare Lösung entsteht (ca. 1 ml bei 0°). Die sich nach Abstellen bei -78° innerhalb einiger Std. bildenden Kristalle werden bei -80° von der Mutterlauge befreit, mit 2mal, 3,0 ml Hexan gewaschen und bei $-60^{\circ} \dots -10^{\circ}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr getrocknet.

Lithium-8-(N,N-dimethylamino)heptafulven-8-olat (1) wurde im SBK nach [37] synthetisiert.

Lithium-1-methoxy-3,3-dimethyl-1-buten-1-olat (2). Kristalle von **2** wurden im SBK nach [18] gezüchtet. Aus 1,6 ml (11,5 mmol) (i-Pr)₂NH in 12 ml THF und 6,64 ml (11,5 mmol) BuLi-Lösung (1,73M) wird bei 0° LDA erzeugt. 3,3-Dimethylbuttersäure-methylester (1,49 g, 11,5 mmol) wird bei -78° ohne LM zugegeben. Nach 1 Std. Rühren wird bei max. -20° i. HV. eingedampft, 3 ml THF und 30 ml Hexan zugesetzt und über Nacht bei -78° abgestellt. Die Mutterlauge wird entfernt, mit 2mal 1 ml Hexan wird gewaschen und die farblosen Kristalle 3 Std. bei $-20^{\circ}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr getrocknet.

Dilithium-heptafulven-8,8-diolat (13). Das tiefgrüne **13** wurde nach [59] im SBK aus 869,6 mg (6,389 mmol; Differenzwägung der Spritze) 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonsäure und 7,80 ml (12,78 mmol) BuLi-Lösung (1,64M; die Reaktion diente gleichzeitig zur Titerbestimmung) in 15 ml THF dargestellt. Anschliessend wurde das Lösungsmittel bei -10° abgezogen und 2 Std. bei RT./ $5 \cdot 10^{-2}$ Torr getrocknet.

1-Lithio-2,5-diäthoxy-3,6-dimethyl-1,2-dihydropyrazin (15) wurde im SBK nach [44] erhalten.

(4*S*,5*S*)-3-Lithio-4-methoxymethyl-2-methylen-5-phenyloxazolidin (**16**). «Meyers-oxazolin» (s. o.; 1,45 g, 7,1 mmol) in 12 ml THF wird bei -90° langsam mit 4,0 ml (6,9 mmol) BuLi-Lösung (1,73M) im SBK deprotoniert. Die Suspension wird bei -50° mit soviel THF versetzt, dass gerade eine klare Lösung entsteht (8,6 ml). Beim Kühlen von -50° auf -82° mit 1°/Std. kristallisiert **16** aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wird 1 Std. bei -78° , dann über Nacht bei -35° bei 10^{-5} Torr getrocknet.

1-{Lithio[1-(2-naphthyl)vinyl]amino}-2-(methoxymethyl)pyrrolidin (**18**). Im SBK wird aus 0,57 ml (4,07 mmol) (i-Pr)₂NH in 12 ml THF mit 2,35 ml (4,07 mmol) BuLi-Lösung (1,73M) bei 0° eine LDA-Lösung erzeugt. Eine Lösung von 1,14 g (4,03 mmol) «SAMP-Hydraxon» (s. o.) in 6 ml THF wird bei -78° zugetropft und 3 Std. gerührt. Nach Zusatz von 6 ml Hexan zur klaren Lösung erwärmt man auf 0° und verdünnt mit 6 ml THF. Innerhalb 14 Std. wird von 0° auf -80° gekühlt. Die Mutterlauge wird abgezogen und die grossen, tiefroten Kristalle mit 2mal 4 ml Hexan gewaschen. Man trocknet 1 Std. bei $-20^{\circ}/10^{-3}$ Torr.

Lithium-diisopropylamid (19). Zu 1,2 ml (8,6 mmol) (i-Pr)₂NH in 4 ml Hexan werden im SBK bei -40° 3,0 ml (4,9 mmol) BuLi-Lösung (1,64M) getropft; LDA fällt nach einigen Min. aus. Nach Erwärmen auf RT. wird 15 Min. weitergerührt. LM und überschüssiges Amin werden abgezogen, der Rückstand bei RT./ 10^{-2} Torr getrocknet.

Eichmessungen. In trockene SBK mit Magnetührstab wurden 1 bis 11 mmol der jeweiligen Eichsubstanz (Naphthalin, *trans*-Stilben, Ph₃CH) genau eingewogen, mit Serumkappe verschlossen und mit Ar gespült. Nach Zusatz definierter Mengen THF wurde wie beschrieben der Schmelzpunkt bestimmt.

Regelmässige Kalibrierkontrolle des Digitalthermometers. Ein SBK ohne Magnetrührstab wird mit etwa 40 ml Hg versehen und mit einer Serumkappe verschlossen. Beim Abkühlen wie für die THF-Lösungen beschrieben, stellt sich ein sehr lange konstanter, sauberer Schmp. [60] ein, der auf $-38,865^\circ$ kalibriert wird. Die Kontrolle wird in 3wöchigem Abstand wiederholt. Der innerhalb 4 Monaten aufgetretene Drift von $0,003^\circ$ wurde stets nachgeführt.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen haben wir auch die Aggregationsgrade der folgenden LiOV mit der hier beschriebenen Methode bestimmt (Konz. in Klammern): Methyllithium: $n = 4,37 \pm 0,31$ (116). Phenylthiomethyllithium: $n = 1,04 \pm 0,02$ (151). Lithio-acetonitril: $n = 1,33 \pm 0,08$ (34). Lithio-(phenylacetonitril): $n = 1,12 \pm 0,02$ (87).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Thoennes & E. Weiss*, Chem. Ber. 111, 3157 (1978).
- [2] *H. Hope & P.P. Power*, J. Am. Chem. Soc. 105, 5320 (1983).
- [3] *A. Weissberger & B.W. Rossiter*, Eds., in 'Physical Methods of Chemistry', Vol. I, Part IV, J. Wiley & Sons, New York, 1972; *G. Fraenkel, W.E. Beckenbaugh & P.P. Yang*, J. Am. Chem. Soc. 98, 6878 (1976); *W. Simon & C. Tomlinson*, Chimia 14, 301 (1960); 'Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie', Bd. III, Teil 1, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.
- [4] *G. Wilkinson, F.G.A. Stone & E.W. Abel*, in 'Comprehensive Organometallic Chemistry', Vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1982, S.67–69, 81, 86; *J.P. Oliver*, in 'Adv. Organomet. Chem.', Vol. 15, Eds. F.G.A. Stone und R. West, Academic Press, New York, 1977, S.255f; *B.J. Wakefield*, in 'The Chemistry of Organolithium Compounds', Pergamon Press, Oxford, 1974, Kap.1; *M. Schlosser*, in 'Struktur und Reaktivität polarer Organometalle', Springer-Verlag, Berlin, 1973, Kap.1.2.3.; *T.L. Brown*, in 'Adv. Organomet. Chem.', Vol. 3, Eds. F.G.A. Stone und R. West, Academic Press, New York, 1965, S.365f; *L.M. Jackman & B.C. Lange*, Tetrahedron 33, 2737 (1977).
- [5] *L.M. Jackman & C.W. De Brosse*, J. Am. Chem. Soc. 105, 4177 (1983).
- [6] *K. Shobatake & K. Nakamoto*, Inorg. Chim. Acta 4, 485 (1970).
- [7] *D. Seebach, R. Hässig & J. Gabriel*, Helv. Chim. Acta 66, 308 (1983).
- [8] *Y. Doucet*, in 'Experimental Thermodynamics', Vol. II, Eds. B. Le Neindre und B. Vodar, IUPAC-Publications, Butterworths, 1975.
- [9] *M. Moulin*, J. Chim. Phys. 8, 321 (1910).
- [10] *W.M. Smit*, Anal. Chim. Acta 17, 23 (1957).
- [11] *B.J. Mair, A.R. Glasgow, Jr. & F.D. Rossini*, J. Res. Nat. Bur. Stand. 26, 591 (1941).
- [12] *Z. Cisse, B. Loiseau & P. Clechet*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 335; *M. Chavret, P. Clechet & J.-C. Merlin*, ibid. 1970, 3745; *P. Clechet & J.-C. Merlin*, ibid. 1964, 2644.
- [13] *A.R. Glasgow, Jr., N.C. Krouskop, J. Beadle, G.D. Axilrod & F.D. Rossini*, Anal. Chem. 20, 410 (1948); *A.R. Glasgow, Jr., A.J. Streiff & F.D. Rossini*, J. Res. Nat. Bur. Stand. 35, 355 (1945); *W.J. Taylor & F.D. Rossini*, ibid. 32, 197 (1944).
- [14] *A.G. Pinkus & A.-B. Wu*, Microchem. J. 20, 180 (1975); *J. Polacek & M. Svestka*, Chem. Listy 72, 1208 (1978); *T.L. Brown, R.L. Gerteis, D.A. Bafus & J.A. Ladd*, J. Am. Chem. Soc. 86, 2135 (1964); *H.L. Lewis & T.L. Brown*, ibid. 92, 4664 (1970).
- [15] *G.S. Ross & A.R. Glasgow*, Anal. Chem. 36, 700 (1964).
- [16] *P. West & R. Waack*, J. Am. Chem. Soc. 89, 4395 (1967).
- [17] *Gmelin*, Handbuch d. anorg. Chemie, Syst.Nr.34, Liefer.1, 8. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1960, S.355.
- [18] *J. Hansen*, unveröffentlichte Ergebnisse, ETH-Zürich.
- [19] *G.R. Brubaker & P. Bak*, Organomet. Chem. 136, 147 (1977).
- [20] *D. Murgerison & J.D. Pont*, Trans. Faraday Soc. 67, 353 (1971).
- [21] *D. Margerison & J.P. Newport*, Trans. Faraday Soc. 59, 2058 (1963).
- [22] *P. West, R. Waack & J.I. Purnmort*, J. Am. Chem. Soc. 92, 840 (1970).
- [23] *R. Hässig*, Dissertation Nr. 7348, ETH-Zürich, 1983.
- [24] *R. Amstutz, J.D. Dunitz & D. Seebach*, Angew. Chem. 93, 487 (1981); ibid. Int. Ed. 20, 465 (1981).
- [25] *R. Amstutz*, Dissertation Nr. 7210, ETH-Zürich, 1983.
- [26] *D. Seebach & E.J. Corey*, J. Org. Chem. 40, 231 (1975); *D. Seebach*, unveröffentlichte Versuche.

- [27] *D. Seebach, J. Gabriel & R. Hässig*, *Helv. Chim. Acta* 67, 1083 (1984); *J. Gabriel*, Dissertation Nr. 7252, ETH-Zürich, 1983.
- [28] *G. Wittig, F. J. Meyer & G. Lange*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 571, 167 (1951).
- [29] *J. A. Ladd & J. Parker*, *J. Organomet. Chem.* 28, 1 (1971).
- [30] *B. Schubert & E. Weiss*, *Angew. Chem.* 95, 499 (1983); *ibid. Int. Ed.* 22, 496 (1983).
- [31] *B. Schubert & E. Weiss*, *Chem. Ber.* 116, 3212 (1983).
- [32] *R. Hässig & D. Seebach*, *Helv. Chim. Acta* 66, 2269 (1983).
- [33] *G. Fraenkel & P. Pramanik*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1983, 1527.
- [34] *R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach & J. D. Dunitz*, *Helv. Chim. Acta* 64, 2617 (1981).
- [35] *H. D. Zook & W. L. Gumbly*, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 1386 (1960).
- [36] *L. M. Jackman & N. M. Szeverenyi*, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4954 (1977).
- [37] *W. Bauer, Th. Laube & D. Seebach*, *Chem. Ber.* 1984, im Druck.
- [38] *W. Bauer, J. Daub & K. M. Rapp*, *Chem. Ber.* 116, 1777 (1983).
- [39] *W. Bauer & J. Daub*, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Regensburg, 1983.
- [40] *V. Halaška & L. Lochmann*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 1780 (1973).
- [41] *R. G. Mayer & R. S. Drago*, *Inorg. Chem.* 15, 2010 (1976).
- [42] *G. Boche, F. Heidenhain, W. Thiel & R. Eiben*, *Chem. Ber.* 115, 3167 (1982).
- [43] *U. Schöllkopf*, *Topics Curr. Chem.* 109, 65 (1983); *U. Schöllkopf*, *Pure Appl. Chem.* 55, 1799 (1983).
- [44] *D. Seebach, W. Bauer, J. Hansen, Th. Laube, W. B. Schweizer & J. D. Dunitz*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 853.
- [45] *A. I. Meyers, G. Knaus, K. Kamata & M. E. Ford*, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 567 (1975).
- [46] *D. Enders & H. Eichenauer*, *Chem. Ber.* 112, 2933 (1979); *D. Enders*, in 'Curr. Trends Org. Synth. Proc. Int. Conf., 4th 1982', 151 (1983).
- [47] *M. F. Lappert, M. J. Slade & A. Singh*, *J. Am. Chem. Soc.* 105, 302 (1983).
- [48] *B. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra & A. J. Thorne*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 148.
- [49] *D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey & R. Snaith*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 285.
- [50] *P. P. Power & X. Xiaojie*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 358.
- [51] *W. G. Kofron & L. M. Baclawski*, *J. Org. Chem.* 41, 1879 (1976).
- [52] *J. K. Rasmussen*, *Synthesis* 1977, 91.
- [53] *E. J. Corey & B. W. Erickson*, *J. Org. Chem.* 36, 3553 (1971).
- [54] *U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth & K.-D. Westphalen*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1981, 696.
- [55] *W. Betz & J. Daub*, *Chem. Ber.* 105, 1778 (1972).
- [56] *W. Betz & J. Daub*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 2089.
- [57] *D. Enders & K. Kremer*, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Bonn, 1983/84.
- [58] *M. Schlosser & V. Ladenberger*, *J. Organomet. Chem.* 8, 193 (1967).
- [59] *W. Bauer, J. Daub, E. Eibler, A. Gieren, V. Lamm & H. Lotter*, *Chem. Ber.* 117, 809 (1984).
- [60] *A. Michels, B. Blaisse & G. Koens*, *Physica* 9, 356 (1942).