

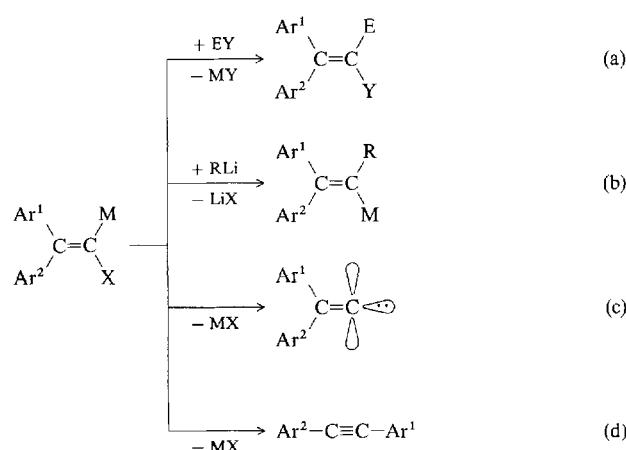
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

**1-Chlor-2,2-bis(4-chlorophenyl)-1-lithioethen · TMEDA · 2 THF:
Struktur eines Li-Cl-Carbenoids****

Von Gernot Boche*, Michael Marsch, Achim Müller und Klaus Harms

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Carbenoide sind außergewöhnliche Verbindungen, weil sie nicht nur mit Elektrophilen E-Y – wie bei „Anionen“ üblich –, sondern auch mit Nucleophilen wie R-Li reagieren, M-X unter Bildung von Carbenen eliminieren und – wie im vorliegenden Fall eines Aryl-substituierten Alkylidencarbenoids – die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung zu Alkinen eingehen (Schema 1)^[1].



Schema 1. Reaktionen Aryl-substituierter Alkylidencarbenoide. Reaktion mit Elektrophilen EY (a), mit Nucleophilen RLi (b), α -Eliminierung von MX (c), Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung (d). M = Li, Na, K, MgX; X = F, Cl, Br, I; Y = Abgangsgruppe; Ar = Arylrest.

Welche strukturellen Voraussetzungen haben insbesondere die Reaktionen (b)–(d)? Da Carbenoide oberhalb von ca. -60°C thermisch labil sind, wurden diese Verbindungen bislang vorwiegend bei tiefer Temperatur ^{13}C -NMR spektroskopisch untersucht (D. Seebach et al.^[2]) oder ihre Struktur berechnet (P. von R. Schleyer et al.^[3]). Wir kristallisierten 1-Chlor-2,2-bis(4-chlorophenyl)-1-lithioethen **1** in Gegen-

[*] Prof. Dr. G. Boche, M. Marsch, Dipl.-Chem. A. Müller, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
D-35032 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

wart von Tetrahydrofuran (THF) und Tetramethylethylenediamin (TMEDA) bei -78°C als **1 · TMEDA · 2 THF** und bestimmten seine Struktur im Kristall bei -115°C , die erste eines Li-Halogen-Carbenoids^[4] (Abb. 1)^[5].

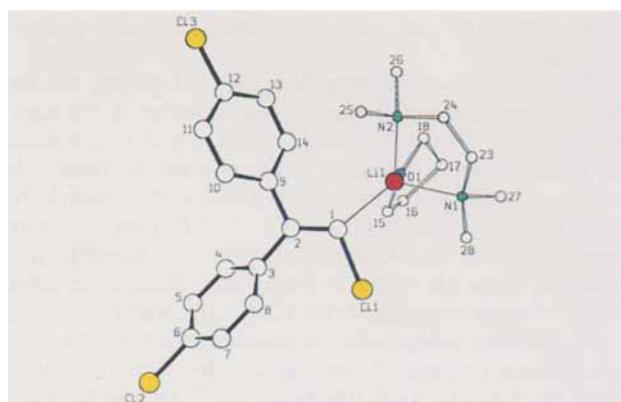
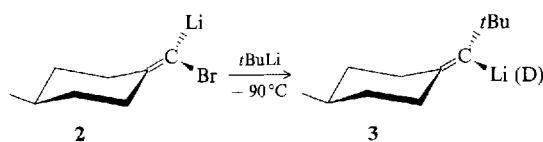


Abb. 1. Struktur von **1 · TMEDA · 2 THF** im Kristall. Das zweite THF-Molekül, das einen freien Gitterplatz einnimmt und nicht an das Li1-Atom gebunden ist [5], wurde im Bild weggelassen. Die C-Atome sind nur mit Nummern gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungsängen [pm] und Bindungswinkel [$^{\circ}$]: C1-C1 185.5(7), C1-Li1 214.5(14), C1-C2 134.4(10), Li1-O1 196.5(14), Li1-N1 213(2), Li1-N2 215.8(15); C1-C1-C2 112.6(5); Li1-C1-C2 137.1(6), Li1-C1-C1 108.7(5), C1-C2-C3 129.5(6), C1-C2-C9 116.5(6), C3-C2-C9 114.0(6); C1-C2-C3 3(1), C1-C1-C2-C9 $-175.7(5)$, C1-C2-C3-C8 57(1), C1-C2-C9-C14 39(1).

Zunächst fällt die im Vergleich zu nicht lithiierten Vinylchloriden um 12 pm deutlich verlängerte C1-Cl1-Bindung in **1** auf: während der Mittelwert von 63 vinylichen C_{sp^2} -Cl-Bindungsängen bei 172.9 pm liegt^[9], ist die C1-Cl1-Bindung 185.5(7) pm lang. Diese Bindungsverlängerung unterscheidet Carbenoide von normalen Acceptor-substituierten Li-Verbindungen, in denen die Bindung des anionischen C-Atoms zum Acceptor-substituenten (z.B. $\text{C}(\text{O})\text{R}$, CN, SO_2R , SOR, SR etc.) stets verkürzt ist^[10, 11]. Sie entspricht jedoch Schlussfolgerungen aus ^{13}C -NMR-Spektren von Li-Halogen-Carbenoiden^[2], Berechnungen an Li-Halogen- und Li-OR-Carbenoiden^[3, 4] und Kristallstrukturdaten von Li-OR-Carbenoiden^[4]. Die verlängerte C1-Cl1-Bindung in **1 · TMEDA · 2 THF**^[12] ist auch in Einklang mit der auffallend leichten (-90°C !) nucleophilen Substitution des Alkylidencarbenoids **2** durch *tert*-Butyllithium, die zu **3** (Schema 2) oder nach Umsetzung von **3** mit CH_3OD zu der entsprechenden deuterierten Verbindung führt (H. M. Walborsky et al.^[13]).



Schema 2. Stereochemie der Reaktion des Carbenoids **2** mit *t*BuLi in Et_2O oder THF. Wird **3** mit CH_3OD umgesetzt, wird das Li-Atom gegen Deuterium (D) ausgetauscht.

Bemerkenswert sind auch die Bindungswinkel an C1 und C2 von **1 · TMEDA · 2 THF**. Am carbenoiden C1-Atom ist der C11-C1-C2-Winkel gegenüber dem 120° -Winkel an einem sp^2 -hybridisierten C-Atom auf $112.6(5)^{\circ}$ verkleinert, während der Li1-C1-C2-Winkel mit $137.1(6)^{\circ}$ stark aufgeweitet

ist. Dieser Befund steht in Einklang mit einer α -Eliminierung von LiCl aus **1** · TMEDA · 2 THF zum entsprechenden Singulett-Vinylidien^[14], bei der aus der C1-Cl1-Bindung das leere p-Orbital und aus der C1-Li1-Bindung das mit zwei Elektronen gefüllte sp-Orbital am Carben-C1-Atom wird (siehe Schema 1, Reaktion (c)). Die Bindungswinkel an C1 lassen auch die bei der Umwandlung **2** → **3** beobachtete Inversion^[13] gut verstehen: analog zu **1** · TMEDA · 2 THF sollte auch im Carbenoid **2** die der Abgangsgruppe Br⁻ gegenüberliegende Seite für das Nucleophil tBuLi besonders gut zugänglich sein.

Für die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung, bei der stets die zur Abgangsgruppe X trans-ständige Arylgruppe Ar¹ wandert^[15] (siehe Schema 1, Reaktion (d)), sind auch die Bindungswinkel am C2-Atom signifikant. Sobiegt sich der zu Cl1 trans-ständige Chlor-substituierte Phenylring etwas zum C1-Atom hin (C1-C2-C9 116.5(6)^o), an das dieser Phenylring nach LiCl-Eliminierung bindet, während der cis-ständige Chlor-substituierte Phenylring dementsprechend vom C1-Atom wegtendiert (C1-C2-C3 129.5(6)^o).

Rechnungen zufolge sollte die stabilste Struktur eines nicht solvatisierten Carbenoids diejenige sein, bei der die C-X-Bindung durch das Li-Atom überbrückt ist^[13]. Dies ist mit Formulierungen in Einklang, wonach die C-X-Bindung leichter gespalten wird, wenn das Li-Atom an X „zieht“^[16, 13]. Wie Abbildung 1 zeigt, ist die C1-Cl1-Bindung in **1** · TMEDA · 2 THF aber nicht durch das Li1-Atom überbrückt (Cl1-Li1 325.4(9) pm), vermutlich weil das Li1-Atom durch TMEDA und durch THF solvatisiert wird. Dem entspricht die lange bekannte größere Stabilität von Carbenoiden in THF gegenüber der in Diethylether, die auf die bessere Solvatisierung von Lithium durch THF zurückgeführt wurde (G. Köbrich^[1b]).

Experimentelles

150 mg (0.53 mmol) 1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethen wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 1.65 mL THF, 1.1 mL Diethylether und 0.55 mL n-Hexan gelöst und mit 157 mg (1.35 mmol) TMEDA versetzt. Nach Abkühlung auf -78 °C deprotonierte man innerhalb von 30 min unter ständigem Schütteln mit 0.36 mL (0.58 mmol) tBuLi in n-Hexan ($c = 1.6 \text{ mol L}^{-1}$). Dabei entstand eine orange-farbene Lösung, aus der sich nach 10 d bei -78 °C für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle bildeten. Ausbeute: 113 mg (39 %). Die Montage der Einkristalle erfolgte auf einem Glasfaden mit Siliconett in einem kalten Stickstoffstrom (-90 °C). Dies entspricht einer von E. Hahn^[16a] modifizierten Methode von M. Veith und H. Bärninghausen^[16b].

Eingegangen am 22. Dezember 1992 [Z 5767]

- [1] Die Bezeichnung Carbenoid wurde von G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4042–4053 geprägt; Übersichten: a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1; b) G. Köbrich, *ibid.* **1967**, *79*, 15–27 bzw. **1967**, *6*, 41; c) G. Köbrich, *ibid.* **1972**, *84*, 557–596 bzw. **1972**, *11*, 473; d) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *106*, 55–78.
- [2] a) H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 845–846; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 785; b) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, K. Hiltbrunner, *ibid.* **1979**, *91*, 844–845 bzw. **1979**, *18*, 784; c) D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel, R. Hässig, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 2046–2053; d) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *ibid.* **1983**, *66*, 308–337.
- [3] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 883–884; b) T. Clark, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4963–4966; c) T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7747–7748, zit. Lit.; d) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *ibid.* **1984**, *106*, 6467–6475, zit. Lit.; siehe auch B. Wang, C. Deng, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 99–104 sowie B. Wang, C. Deng, L. Xu, T. Tao, *ibid.* **1989**, *161*, 388–392.
- [4] a) Wie wir kürzlich zeigen konnten, sind auch α -Sauerstoff-substituierte Organolithiumverbindungen („ α -lithiierte Ether“) Carbenoide („Li-OR-Carbenoide“). Dementsprechend beobachtet man C-O-Bindungsverlängerung, Reaktion mit Nucleophilen R-Li und Tieffeldverschiebung des Signals des carbenoiden ¹³C-Atoms: a) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmler, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2265–2273; b) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *ibid.* **1993**, *126*, im Druck.

- [5] Kristallographische Daten für **1** · TMEDA · 2 THF ($C_{28}H_{40}LiN_2O_2Cl_3$, $M = 549.9$): monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 1273.4(6)$, $b = 1516.0(4)$, $c = 1654.0(6)$ pm, $\beta = 106.67(2)$ ^o, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.194 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_K) = 3.25 \text{ cm}^{-1}$. Vermessung des bei 183 K montierten Kristalls ($1 \times 0.3 \times 0.4$ mm) auf einem Siemens-P4-Diffraktometer (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, $T = 158 \text{ K}$); 6791 gemessene Reflexe, davon 5360 unabhängig ($R_{\text{int.}} = 0.0590$), 2927 mit $F > 4\sigma(F)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung im Siemens-SHELXTL-Plus(VMS)-Programmsystem, $R = 0.0919$, $wR = 0.0695$ ($w = 1/\sigma^2(F)$), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome auf berechneten Positionen mit in Gruppen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren. Das freie THF-Molekül und der TMEDA-Ligand sind sicherlich fehlgeordnet (hohe Temperaturfaktoren, ungewöhnliche Bindungsabstände). Fehlordnungsmodelle führten jedoch zu einer Verschlechterung der R -Werte und der Standardabweichungen. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-VAX II und einer VAX 6000-420 durchgeführt [6–8]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400037, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] SHELXTL-PLUS (VMS), Release 4.21, Siemens Analytical Instruments Inc., Madison, **1990**.
- [7] A. L. Spek, PLATON 92; Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures, Utrecht, **1992**.
- [8] E. Keller, SCHAKAL-88B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg, **1988**.
- [9] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor in *International Tables for Crystallography, Vol. C*. (Hrsg.: A. J. C. Wilson), Kluwer, Boston, **1992**, S. 696.
- [10] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624.
- [11] G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 286–306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 277–297.
- [12] Bei einer (Iodomethyl)-Zinkverbindung ist die C-I-Bindung nicht verlängert: S. E. Denmark, J. P. Edwards, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 723–725.
- [13] a) M. Duraisamy, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5035–5037; b) M. Topolski, M. Duraisamy, J. Rachon, J. Gawronski, K. Gawronski, V. Goedken, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 546–555.
- [14] a) P. J. Stang in *Carbene (Carbenoide), Methoden der Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th Ed. 1952–1989, Band E 19b, Teilband 1, S. 84–165; b) P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 348–354, zit. Lit. c) *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383–405, zit. Lit.
- [15] a) A. A. Bothner-By, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3293–3296; b) D. Y. Curtin, E. W. Flynn, R. F. Nystrom, *ibid.* **1958**, *80*, 4599–4601; c) G. Köbrich, H. Trapp, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 680–688.
- [16] a) E. Hahn, Freie Universität Berlin, persönliche Mitteilung; b) M. Veith, H. Bärninghausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1806–1813.

Bildung molekularer Bänder durch Wasserstoffbrücken an der Gas-Wasser-Grenzfläche: molekulare Erkennung und quantitative Hydrolyse von Barbitursäurelipiden

Von Ramesh Ahuja, Pier-Lorenzo Caruso, Dietmar Möbius*, Wolfgang Paulus, Helmut Ringsdorf* und Gerald Wildburg

Molekulare Erkennung und Organisation sind Voraussetzung für nahezu alle Prozesse an der Zellmembran. Neben ionischen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie sterischen Effekten spielen Wasserstoffbrücken hierbei eine entscheidende Rolle. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese spezifischen Wechselwirkungen auch auf Modellsysteme zu übertragen, wobei z.B. Nucleolipide^[11], Diaminotriazinlipide^[12], die Kempische Säure^[13], Guanidinium-

[*] Prof. Dr. D. Möbius, R. Ahuja, P.-L. Caruso
Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie
Am Faßberg, D-37077 Göttingen-Nikolausberg
Telefax: Int. + 49/51/201-466
Prof. Dr. H. Ringsdorf, W. Paulus, G. Wildburg
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becher-Weg 18–22, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 49/6131/39-3145